

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** adresse l'ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. *Th. Schlœsing fils*, dans la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *P.-P. Dehérain*, décédé.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **SCHLÆSING FILS** prend place parmi ses Confrères.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions abéliennes à multiplication complexe.* Note de M. **G. HUMBERT**.

« I. Soit $\varphi(x, y)$ une forme quadratique binaire, positive, proprement ou improprement primitive et de déterminant impair :

$$(1) \quad \varphi(x, y) = Dx^2 + 2qxy + py^2.$$

» Comme je l'ai indiqué dans une Communication antérieure (21 avril 1902), on peut considérer la forme φ comme *associée* à un système de deux relations singulières entre les périodes normales g, h, g' d'une fonction abélienne de genre deux; ce système est réductible, par une transformation du premier ordre, au type

$$(2) \quad h^2 - gg' - D = 0, \quad g - pg' - 2q = 0;$$

et la forme $4\varphi(x, y)$ est l'invariant de la relation singulière

$$x(h^2 - gg' - D) + y(g - pg' - 2q) = 0.$$

» Lorsque les périodes vérifient le système (2), le *point modulaire*, c'est-à-dire le point qui admet pour coordonnées cartésiennes les trois invariants absolus de la forme binaire d'ordre six, liée aux fonctions abéliennes considérées, décrit une courbe *algébrique* C; celle-ci ne change pas quand on remplace la forme initiale φ par une forme proprement ou improprement équivalente à φ ; elle est donc *associée* à une *classe* de formes quadratiques binaires positives, proprement ou improprement équivalentes entre elles.

» J'ai indiqué (*loc. cit.*) la nature du groupe fuchsien de C; il se rattache, par une liaison mise en lumière par M. Poincaré, à certaines transformations en elle-même de la forme ternaire indéfinie $z^2 = \varphi(x, y)$, et l'on en conclut aisément que, si les deux formes $z^2 = \varphi(x, y)$ et $z^2 = \varphi_1(x, y)$ sont équivalentes, les courbes C et C₁, associées aux classes φ et φ_1 , sont du même genre et se correspondent point par point.

» II. Or, pour que $z^2 = \varphi$ et $z^2 = \varphi_1$ soient équivalentes, il faut et il suffit que les formes φ et φ_1 , qui ont nécessairement le même déterminant, appartiennent au même genre.

» Posons, en effet,

$$\varphi_1 = D_1 x^2 + 2q_1 xy + p_1 y^2, \quad \Delta = pD - q^2 = p_1 D_1 - q_1^2;$$

les adjointes de $z^2 = \varphi$ et $z^2 = \varphi_1$ sont les formes proprement primitives

$$F = -DY^2 + 2qXY - pX^2 + \Delta Z^2,$$

$$F_1 = -D_1 Y^2 + 2q_1 XY - p_1 X^2 + \Delta Z^2.$$

» Si $z^2 = \varphi$ et $z^2 = \varphi_1$ sont équivalentes, F et F₁ le sont également et appartiennent dès lors au même genre; par suite, d_i désignant un diviseur premier de Δ , les caractères quadratiques de F et F₁, par rapport à d_i , coïncident, c'est-à-dire qu'on a

$$\left(\frac{DY^2 - 2qXY + pX^2}{d_i} \right) = \left(\frac{D_1 Y_1^2 - 2q_1 X_1 Y_1 + p_1 X_1^2}{d_i} \right);$$

en d'autres termes, $\left(\frac{\varphi}{d_i} \right) = \left(\frac{\varphi_1}{d_i} \right)$, ce qui prouve bien que φ et φ_1 appartiennent au même genre, lorsque du moins Δ , qui est impair, est du type $4N + 3$. Si Δ est du type $4N + 1$, on établit aisément, en partant de

l'hypothèse que $z^2 - \varphi$ et $z^2 - \varphi_1$ sont équivalentes, que les formes φ et φ_1 peuvent représenter respectivement deux nombres impairs congrus entre eux (mod 4), et ces formes appartiennent dès lors au même genre.

» Réciproquement, si φ et φ_1 sont primitives et du même genre, F et F_1 sont proprement primitives, et ont même caractère quadratique par rapport à chaque diviseur de Δ , discriminant de $z^2 - \varphi$ et $z^2 - \varphi_1$: ces deux dernières formes appartiennent donc au même genre. Or, d'après un important théorème, dû à Arn. Meyer, deux formes ternaires indéfinies, proprement primitives, d'invariants impairs et premiers entre eux, appartiennent à la même classe si elles appartiennent au même genre : les formes $z^2 - \varphi$ et $z^2 - \varphi_1$, dont les invariants communs sont Δ et 1, sont donc équivalentes ⁽¹⁾.

» De là résulte cette conclusion :

» *Les courbes algébriques C, C_1, C_2, \dots , associées à des formes binaires $\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \dots$, primitives, du même déterminant impair ⁽²⁾, et appartenant au même genre, sont géométriquement du même genre et se correspondent point par point ⁽³⁾.*

» III. La question se pose maintenant d'étudier la correspondance entre les points de C et de C_1 : une induction naturelle conduit à penser qu'elle est réalisée par des transformations singulières du premier degré. C'est en effet ce qu'on peut établir directement.

» Une transformation singulière quelconque pour les périodes qui vérifie le système (2), est attachée à une relation de ce système :

$$\lambda(h^2 - gg' - D) + \mu(g - pg' - 2q) = 0,$$

λ et μ désignant deux entiers quelconques premiers entre eux. Ceux-ci étant fixés, pour définir une transformation singulière de degré un , il faut se donner en outre deux entiers, l et k , vérifiant la relation

$$l^2 - k^2(D\lambda^2 + 2q\lambda\mu + p\mu^2) = 1,$$

(¹) La proposition indiquée ici, à savoir que, si φ et φ_1 sont deux formes quadratiques binaires positives, primitives, du même déterminant impair et du même genre, les formes $z^2 - \varphi$ et $z^2 - \varphi_1$ sont équivalentes (et réciproquement), s'étend au cas où le déterminant est impairement pair. Il serait intéressant d'étudier le cas d'un déterminant multiple de 4.

(²) Ou impairement pair.

(³) On suppose, pour simplifier l'énoncé, qu'aucune des formes φ_i n'appartient à une classe ambiguë.

et la transformation correspondante est alors déterminée, à une transformation ordinaire près du premier degré. Nous dirons que les nombres $l, k\lambda, k\mu$ sont ses *indices*.

» Deux transformations d'indices $l, k\lambda, k\mu$ et $l_1, k_1\lambda_1, k_1\mu_1$ seront dites *équivalentes* si elles font correspondre, aux périodes g, h, g' vérifiant (2), deux systèmes de périodes équivalents entre eux, c'est-à-dire donnant le même point modulaire; de même, deux solutions en nombres entiers de l'équation

$$z^2 - (Dx^2 + 2qxy + py^2) = 1$$

seront dites *équivalentes* si l'une se déduit de l'autre par une des transformations *principales* en elle-même de la forme $z^2 - \varphi(x, y)$: par transformations principales, nous entendons celles qui dérivent, suivant les formules classiques d'Hermite et de M. Bachmann, des solutions entières de l'équation

$$U^2 + F(X, Y, Z) = \pm 1,$$

F étant l'adjointe de $z^2 - \varphi$. Nous dirons aussi que les solutions z, x, y et $\varepsilon z, \eta x, \eta y$ sont équivalentes ($\varepsilon, \eta = \pm 1$).

» Cela posé, nous démontrons facilement, à l'aide de nos formules sur la multiplication complexe, ce théorème :

» *A une solution $l, k\lambda, k\mu$ de l'équation*

$$l^2 - k^2 \varphi(\lambda, \mu) = 1,$$

λ et μ étant premiers entre eux, correspond, pour les fonctions abéliennes dont les périodes vérifient (2), une transformation singulière du premier degré, d'indices $l, k\lambda, k\mu$; à deux solutions équivalentes répondent deux transformations équivalentes; à deux solutions non équivalentes répondent deux transformations non équivalentes.

» Par suite, à un point modulaire P , donné par des périodes qui vérifient (2), les transformations singulières du premier degré font correspondre N points modulaires distincts P_i , en désignant par N le nombre des solutions, non équivalentes entre elles, de l'équation $z^2 - \varphi(x, y) = 1$. Parmi les P_i figure d'ailleurs le point P , qui répond à la solution $z = 1, x = y = 0$.

» IV. Appliquons maintenant au système (2) la transformation du premier degré d'indices $l, k\lambda, k\mu$: ce système se transforme en un autre système singulier, et l'on obtient, sans autre difficulté que la longueur des calculs, l'expression suivante de la forme binaire ψ , associée à ce dernier.

» Soient λ' et μ' deux entiers vérifiant la relation $\lambda\lambda' + \mu\mu' = 1$; on aura

$$(3) \quad \begin{cases} \psi(x, y) = D(\lambda x + l\mu'y)^2 - 2q(\lambda x + l\mu'y)(-\mu x + l\lambda'y) \\ \quad + p(-\mu x + l\lambda'y)^2 - k^2(pD - q^2)y^2. \end{cases}$$

» On reconnaît immédiatement que ψ est primitive en même temps que φ ; qu'elle a même déterminant et qu'elle appartient au même genre que la forme φ .

» *Réciproquement*, je dis que toute forme positive et primitive, ψ' , du même genre que φ , est équivalente à une forme ψ , du type (3).

» En effet, d'après Gauss, à une solution $-l, k\lambda, k\mu$ de l'équation

$$l^2 - k^2\varphi(\lambda, \mu) = 1,$$

correspond une représentation propre d'une forme binaire, de déterminant $q^2 - pD$, par la forme

$$\mathcal{F} = pX^2 - 2qXY + DY^2 - (pD - q^2)Z^2;$$

et inversement. Pour déterminer cette forme binaire, il faut trouver six entiers $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, vérifiant les équations

$$(4) \quad \alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2 = -l; \quad \beta_1\gamma_2 - \gamma_1\beta_2 = k\lambda; \quad \gamma_1\alpha_2 - \alpha_1\gamma_2 = k\mu,$$

et l'on obtient la forme binaire en faisant, dans \mathcal{F} ,

$$X = \alpha_1x + \alpha_2y; \quad Y = \beta_1x + \beta_2y; \quad Z = \gamma_1x + \gamma_2y.$$

» D'ailleurs, à toutes les solutions entières de (4) correspondent ainsi des formes binaires équivalentes entre elles. Une solution particulière de (4) est $\alpha_1 = -\mu; \alpha_2 = l\lambda'; \beta_1 = \lambda, \beta_2 = l\mu'; \gamma_2 = 0, \gamma_1 = k$, d'où résulte, comme forme binaire représentée par \mathcal{F} , la forme même qui constitue le second membre de (3).

» Ainsi, toute forme binaire, de déterminant $q^2 - pD$, représentable proprement par \mathcal{F} , est équivalente à une forme du type (3); pour démontrer la réciproque énoncée plus haut, il suffit dès lors d'établir que la forme primitive, ψ' , du même genre que φ , est proprement représentable par \mathcal{F} . Or, φ et ψ' étant du même genre, les formes $z^2 - \varphi$ et $z^2 - \psi'$ sont équivalentes; leurs adjointes (changées de signe),

$$\varphi(Y, -X) - (pD - q^2)Z^2; \quad \psi'(Y, -X) - (pD - q^2)Z^2,$$

le sont donc également, et dès lors, la forme ψ' , représentable proprement par la seconde, l'est aussi par la première, qui coïncide avec \mathcal{F} .

» De toute cette analyse résulte le théorème suivant :

» Si $\varphi(x, y)$ est une forme quadratique binaire positive, primitive, de déterminant impair ⁽¹⁾, nous savons que tous les systèmes de deux relations singulières qui donnent naissance à des formes de la même classe que φ sont réductibles à l'un d'entre eux par des transformations ordinaires du premier ordre.

» Appliquons maintenant à ce système une transformation singulière de degré 1; il se change en un autre système singulier, et si ψ est la forme binaire associée à ce nouveau système, les formes (primitives) φ et ψ appartiennent au même genre. Réciproquement, si ψ est une forme primitive (proprement ou non) du même genre que φ , elle est associée à un système singulier, qui dérive du système initial par une transformation singulière du premier degré.

» Sous une autre forme, les systèmes de deux relations singulières qui donnent naissance à des classes de formes binaires d'un même déterminant impair (ou impairement pair), et appartenant au même genre, sont réductibles à un seul d'entre eux par des transformations singulières du premier degré.

» Pour obtenir ainsi, en partant du système (2), tous les autres systèmes qui donnent naissance à des classes de formes du même genre, il faudra opérer comme il suit. Appelons solutions fondamentales de l'équation

$$z^2 - \varphi(x, y) = 1$$

des solutions dont on peut déduire linéairement toutes les autres, par les formules de transformation en elle-même de la forme $z^2 - \varphi(x, y)$; l'une sera $z = 1, x = y = 0$, soit $z = l_i, x = k_i \lambda_i, y = k_i \mu_i$ une quelconque des autres, λ_i et μ_i étant premiers entre eux : en appliquant au système (2) toutes les transformations singulières d'indices $l_i, k_i \lambda_i, k_i \mu_i$, on obtiendra tous les systèmes cherchés, et chacun une fois. Le nombre total des solutions fondamentales de l'équation $z^2 - \varphi(x, y) = 1$ est donc égal au nombre n des classes de formes du même genre que la forme initiale φ : par classe nous entendons, dans cette Note, l'ensemble des formes proprement ou improprement équivalentes entre elles.

» On admet, pour simplifier, que le genre considéré ne renferme pas de classe ambiguë.

» Si donc le point modulaire P est sur la courbe algébrique C, associée

(1) Ou impairement pair.

à la classe ϕ , les transformations singulières du premier degré lui font univoquement correspondre N points modulaires, au total, (P compris), N étant le nombre défini au Paragraphe III; $\frac{N}{n}$ de ces points sont sur la courbe C , qui admet ainsi $\frac{N}{n}$ transformations univoques (et involutives) en elle-même; les autres, par groupes de $\frac{N}{n}$ points, sont les courbes C_1, C_2, \dots , associées aux classes de formes binaires positives, primitives, du même genre que ϕ . »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la combinaison de l'acide carbonique et de l'hydrure de potassium.* Note de M. HENRI MOISSAN.

« En 1899 nous avons démontré que si, au contact du verre, un volume assez grand de gaz fluor renfermait une trace d'acide fluorhydrique, cet acide attaquait le silicate, fournissait une petite quantité d'eau et cette dernière, détruite par le fluor, reproduisait de l'acide fluorhydrique qui poursuivait ainsi son action décomposante. Dès lors, une très faible quantité d'acide fluorhydrique pouvait déterminer la combinaison totale d'un grand excès de fluor avec le silicium et les alcalis du verre. Nous avons établi ensuite que ce fluor, exempt d'acide fluorhydrique, n'attaquait plus le verre dans l'espace de quelques heures ou de quelques jours même à la température de 100° ⁽¹⁾. Cette étude de l'action d'une trace d'impureté sur la combinaison a été reprise à propos de l'union directe de l'acide carbonique et de l'hydrure de potassium, réaction qui se fait à la température ordinaire, et qui fournit un formiate alcalin ⁽²⁾.

» Nous avons remarqué que, dans nos premières expériences, tantôt l'hydrure de potassium se combinait à l'acide carbonique avec incandescence, et que tantôt, au contraire, la combinaison se produisait plus lentement et avec un dégagement de chaleur modéré. De plus, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique simplement desséché par du chlorure de calcium dans deux tubes à hydrure disposés à la suite l'un de l'autre, la production du formiate ne se fait que dans le premier tube.

» L'état physique de l'hydrure que l'on peut obtenir en cristaux très

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre* (*Comptes rendus*, t. CXXIX, 1899, p. 799).

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 136).

fins ou en masse plus ou moins poreuse, peut intervenir pour modifier le dégagement de chaleur dû à la réaction. Mais, si nous préparons cet hydrure dans des conditions identiques, conditions que nous avons indiquées précédemment, on reconnaît bientôt que des traces d'humidité peuvent exercer une influence très grande sur la marche de la réaction.

» Nous avons commencé par faire réagir de l'acide carbonique aussi exempt d'humidité que possible, sur l'hydrure de potassium.

» L'hydrogène qui servait à préparer l'hydrure était obtenu par la décomposition de l'acide sulfurique étendu au moyen de zinc purifié. Le gaz, après avoir traversé un tube de cuivre porté au rouge, était séché par de la potasse fraîchement fondue, puis par son passage dans de longs tubes remplis de fils tassés de sodium. L'acide carbonique était séché, lui aussi, par de la potasse fondue et par des fils de sodium bien brillants. Les gaz ainsi préparés ne donnaient pas traces de fumée au contact du fluorure de bore. On peut encore dessécher ces gaz en les faisant passer lentement dans un tube à boules maintenu à la température d'ébullition de l'oxygène liquide.

» Dans ces expériences, la difficulté réside surtout dans la dessiccation complète des appareils de verre dans lesquels doivent se faire les réactions. Nous avons banni, dans toutes nos expériences, l'emploi du caoutchouc, qu'il est impossible de sécher, ainsi que celui des robinets. Nous avons remplacé ces derniers par des tubes à mercure, que nous décrirons dans le Mémoire qui sera publié ultérieurement aux *Annales de Chimie*. Les différentes parties de l'appareil étaient réunies par des tubes de plomb en spirales, au moyen de mastic Golaz.

» Les tubes qui devaient renfermer l'hydrure étaient en verre de Bohême, ils avaient été nettoyés avec le plus grand soin par l'acide sulfurique, par un mélange d'acides sulfurique et chromique et enfin par de l'eau récemment distillée, de façon à détruire toutes les poussières qui adhéraient à leur surface interne. Nous avons employé, pour ces essais, différentes espèces de verre : Bohême, Iéna ou verre ordinaire à base de soude. La nature du verre n'a changé en rien les résultats, à la condition que tous ces verres aient été longuement desséchés avec beaucoup de soin. Nous rappellerons que, dans les curieuses expériences de M. Brereton Baker ⁽¹⁾ sur la non-combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène au rouge sombre, le verre d'Iéna seul avait pu être utilisé.

(¹) BRERETON BAKER, *The union of hydrogen and oxygen* (*Journal of the chemical Society*, Vol. LXXXI, 1902, p. 400).

» Dans certaines de nos expériences, après un dégagement continu de gaz sec, nous avons même été jusqu'à faire le vide dans l'appareil porté à 130° de façon à enlever les dernières traces d'humidité qui sont imprégnées dans les couches plus ou moins profondes du verre.

» Dans ces conditions, en variant du reste la forme de ces expériences, nous avons pu préparer, dans un tube de verre horizontal traversé par un courant d'hydrogène sec, un hydrure de potassium d'état physique à peu près constant. Au moyen d'un fort aimant, on entraîne la nacelle qui contient l'excès de métal alcalin à l'extrémité du tube. Puis on laisse refroidir le tube à hydrure, on arrête le courant d'hydrogène, et l'on fait arriver le gaz acide carbonique sec. En l'absence de vapeur d'eau, il n'y a pas de combinaison à la température ordinaire entre l'acide carbonique et l'hydrure de potassium. Nous avons maintenu pendant plusieurs jours les deux corps en présence sans qu'aucune réaction visible ne se produise⁽¹⁾.

» Si l'on élève alors lentement, au moyen d'un bain-marie, la température du tube à hydrure rempli d'acide carbonique, on voit se produire un changement brusque à $+54^{\circ}$. La surface de l'hydrure, qui était complètement blanche, fonce aussitôt, devient jaune, et les pointements de quelques cristaux prennent même une teinte foncée. En même temps, si l'on opère dans une salle peu éclairée, on voit une petite flamme non éclairante courir à la surface de l'hydrure.

» Cette expérience a été répétée bien des fois et toujours nous avons constaté que la combinaison se produisait à cette température de $+54^{\circ}$.

» Nous avons cherché alors à reconnaître quelle était la quantité d'eau nécessaire pour déterminer cette réaction à la température ordinaire. Pour cela, nous avons disposé un appareil monté avec toutes les précautions que nous avons indiquées précédemment, dans lequel le courant d'acide carbonique sec pouvait, à un certain moment, traverser un tube en U contenant une petite quantité d'eau solide maintenue à une température déterminée. Dans ces conditions, l'acide carbonique se mélangeait à la quantité de vapeur d'eau correspondant à la tension de la glace pour cette température.

⁽¹⁾ Nous n'avons étudié, dans cette première série d'expériences, que la réaction brusque de l'acide carbonique sur l'hydrure qui se produit souvent avec flamme; nous aborderons plus tard l'étude de la réaction lente qui précède peut-être cette combinaison vive.

» Nous avons reconnu alors que, à la température de -20° , la glace fournissait une quantité de vapeur d'eau bien suffisante pour déterminer l'union directe de l'acide carbonique et de l'hydrure; mais nous avons reconnu aussi que cette température était loin d'être un minimum car les tubes de plomb, et surtout les tubes de verre, quand ils ont été privés d'humidité par le passage prolongé d'un courant de gaz sec, retenaient les traces de vapeur d'eau introduites dans notre acide carbonique.

» L'avidité du verre sec pour l'humidité est si grande qu'il faut plusieurs heures pour que l'acide carbonique saturé d'eau à -20° arrive humide au contact de l'hydrure et, dans ces conditions, les expériences ne sont plus comparables.

» Nous avons alors changé notre mode d'expérimentation. On disposait à une extrémité du tube, dans lequel on devait préparer l'hydrure, une petite ampoule scellée contenant du mercure et une quantité d'eau dont le poids a varié de 3^{ms} à $\frac{1}{5}$ de milligramme. Le tube était séché comme d'habitude par le courant d'hydrogène sec. L'hydrure était ensuite obtenu. La nacelle de fer, renfermant l'excès de potassium, était conduite avec un fort aimant à l'autre extrémité du tube. Nous faisons arriver alors le courant d'acide carbonique sec, puis on scellait le tube de verre de façon à enfermer l'ampoule contenant l'eau, l'hydrure et l'acide carbonique sec⁽¹⁾. Aucune réaction ne s'était produite même après plusieurs jours. Nous avons alors refroidi l'extrémité inférieure de cet appareil dans l'oxygène liquide à $-182^{\circ},5$ et, par une légère secousse, nous avons brisé l'ampoule contenant l'eau et le mercure solide. Le mercure qu'elle contenait servait de marteau intérieur. Dans ces conditions, l'eau et l'acide carbonique sont solides, aucune combinaison ne se produit.

» Nous avons ensuite placé l'extrémité du tube dans un mélange moins froid, à -90° ; l'hydrure ne s'échauffait pas et ne se colorait pas. Mais, aussitôt que la température atteint -85° , la neige d'acide carbonique reprend rapidement l'état gazeux, et la combinaison de l'hydrure et de l'acide carbonique se produit avec un dégagement de chaleur très notable. Cette expérience a été répétée plusieurs fois; les résultats ont toujours été semblables.

» Par contre, lorsque la même expérience est faite sans briser l'ampoule qui contient l'eau, on peut solidifier l'acide carbonique et lui laisser

(¹) Nos tubes contenaient de 50^{cm^3} à 60^{cm^3} d'acide carbonique et de $0^g,5$ à 1^g d'hydrure.

reprendre plus ou moins vite l'état gazeux, sans jamais produire la combinaison. Par conséquent, la quantité d'eau correspondant à la tension de la glace à -85° est suffisante pour produire la combinaison de l'hydrure de potassium et de l'acide carbonique.

» Nous ajouterons que, par des expériences directes, nous nous sommes assurés que cette quantité d'eau est inférieure à $\frac{1}{4}$ de milligramme.

» L'étude de cette réaction a été poursuivie avec les hydrures de sodium, de rubidium et de césium, et nous avons reconnu de même que ces hydrures ne s'unissent pas, à la température ordinaire, à l'acide carbonique parfaitement desséché, mais que la combinaison est immédiate en présence d'une trace d'eau.

» Ces expériences ont été répétées dans les mêmes conditions avec des traces d'acide chlorhydrique et des traces de gaz ammoniac, sans que ces impuretés aient suffi pour produire la combinaison de l'hydrure de potassium et de l'acide carbonique.

» En résumé, nous avons, dans cette synthèse des formiates alcalins, un exemple du rôle que peut jouer une très petite quantité d'eau dans une réaction. Nous avons établi expérimentalement que, de -85° à $+54^{\circ}$, l'hydrure de potassium ne se combinait pas à l'acide carbonique gazeux absolument sec. Dans cet intervalle de température, la trace d'eau correspondant à la tension de vapeur de la glace à -85° suffit pour déterminer la réaction, grâce à la chaleur qu'elle dégage par la décomposition violente d'une très petite quantité d'hydrure alcalin. Dès que la réaction est allumée en un point, elle dégage assez de chaleur pour se continuer et rapidement elle devient totale. Dans nos expériences sur la combinaison brusque de l'acide carbonique et de l'hydrure, l'influence de cette trace d'eau est seule importante, l'influence de la variation de température entre -85° et $+54^{\circ}$ est nulle. »

ZOOLOGIE. — *Sur les causes physiologiques qui ont déterminé la constitution du type MOLLUSQUE.* Note de MM. EDMOND PERRIER et CH. GRAVIER.

« La comparaison du système nerveux central du Nautilé tel qu'il a été décrit dans une Note précédente ⁽¹⁾ par M. Charles Gravier, avec celui des Mollusques de la période primaire, ses contemporains, les *Chiton*, les

(1) *Comptes rendus*, 16 mars 1903.

Pleurotomaires et les autres Gastropodes diotocardes, ou même les Lamel-libranches archaïques (¹), met en pleine lumière de frappantes ressemblances entre ces animaux. En fait, le système nerveux des Nautilus reproduit, en le condensant, de manière à en faire deux anneaux circulaires confondus du côté dorsal, le système nerveux du *Chiton*; celui des Diotocardes les plus anciens ne fait qu'y ajouter, en quelque sorte, une commissure viscérale tordue en huit, et qui est elle-même corrélatrice de l'existence d'une puissante hernie dorsale enroulée en hélice, dans laquelle ont émigré le plus grand nombre des viscères, et qui est protégée par la coquille. C'est essentiellement par l'existence de cette gibbosité dorsale que les NAUTILIDÆ et les Gastropodes diotocardes se distinguent des Mollusques vermiciformes et à corps nettement segmenté, qui constituent l'ordre des CHITONIDÆ. Ces derniers paraissant être, dans l'état actuel de nos connaissances, les plus primitifs des Mollusques, on est conduit à se demander comment ils ont pu acquérir la bosse dorsale qui caractérise les autres Mollusques et comment cette bosse est devenue dissymétrique et enroulée en hélice chez les Gastropodes. Étant donnés les faits anatomiques que nous venons de rappeler, l'application rigoureuse des principes fondamentaux de l'Embryogénie tels que nous les concevons et quelques considérations physiologiques des plus simples jettent dès à présent sur ce problème une assez vive lumière.

» Il paraît d'abord de toute évidence qu'une gibbosité telle que celle des Nautilus et des Gastropodes n'aurait pu pousser comme un obélisque, *contrairement à l'action de la pesanteur*, sur le dos d'un Mollusque rampant. Il n'y a qu'un seul moyen de concilier la formation de cet obélisque avec les indications du simple bon sens; c'est de supposer que les CHITONIDÆ ont d'abord donné naissance à un animal précurseur des Mollusques, qui nageait le dos tourné vers le bas et le ventre vers le haut (²). La transformation d'un Mollusque rampant en un Mollusque nageur n'a rien qui puisse surprendre : les Carinaires, les Firoles sont ainsi des Gastropodes proso-

(¹) P. PELSENEER, *Recherches morphologiques sur les Mollusques archaïques* (*Mémoires couronnés de l'Académie des Sciences de Belgique*, 1898-1899).

(²) A.-E. VEIRILL [*The Molluscan archetype considered as veligerlike form* (*American Journal Sc.*, 1896)] et A. GÖTTE [*Bemerkungen zur Entwicklungsgeschichte der Mollusken* (*Verh. der zoolog. Gesellschaft*, 1896)] ont déjà admis que l'ancêtre précurseur des Mollusques était nageur, mais le type qu'ils ont imaginé eût été justement incapable de nager.

branches devenus nageurs; les Aplysies et tous les Ptéropodes sont un autre exemple d'une telle transformation opérée chez les Opisthobranches. Or presque tous ces Mollusques nagent réellement le dos en bas, le ventre en haut. L'embryogénie conduit à la même conclusion : les larves de presque tous les Gastropodes marins sont nageuses, possèdent une vaste expansion natatoire, le *velum*, et nagent le dos en bas. D'autre part, le plus ancien des Céphalopodes actuels, le Nautilé, nage également dans la même attitude au moyen des lobes membraneux qui entourent sa tête quand il s'épanouit. Il s'agit d'ailleurs, dans tous ces cas, non pas d'animaux flottants, mais d'animaux obligés de faire effort pour nager contre l'action de la pesanteur qui sollicite à pendre dans l'eau toutes les parties lourdes de leur corps, tandis que les parties rapprochées des organes de natation tendent au contraire à s'élever sous leur action. Dans ces conditions, la formation de la hernie dorsale était fatale, pour ainsi dire. De plus, si l'animal avait une coquille lourde, il devait tendre à s'en séparer, et l'on s'explique ainsi, par un simple étirement de la région postérieure du corps fixé par son extrémité à la coquille, la formation du *siphon* des NAUTILIDÉ, tandis que celle des cloisons successives de cette coquille est la conséquence du retrait progressif de l'animal.

» La natation dans le sens vertical, ou même une translation peu active, a permis la formation de ces coquilles droites, parfois gigantesques, qui abondent dans les terrains primaires, telles que celles des *Orthoceras* parmi les Céphalopodes, des *Tentaculites* parmi les Gastropodes.

» L'action de la pesanteur se produit d'ailleurs aussi bien sur les viscères que sur la coquille. Elle a pour effet d'entraîner vers le bas le sommet de l'anse intestinale remplie d'aliments, d'éloigner l'anus de l'extrémité postérieure du pied, de l'amener d'abord au contact de la coquille, puis de l'entraîner à son intérieur, en déterminant la formation d'une sorte de chambre anale dont la paroi externe constitue le *manteau*. Dans cette cavité, un certain nombre des feuillets branchiaux du *Chiton* primitif sont entraînés, et la chambre anale devient ainsi une chambre branchiale telle que celle du Nautilé, située en arrière de l'animal. Certains stades larvaires de Troques figurés par M. Robert indiquent nettement ce processus.

» Le Mollusque futur étant arrivé à ce point, le mouvement de translation dans le sens de la bouche doit rabattre sa coquille sur les branchies, et l'animal est ainsi amené à l'incliner en avant, tandis que tout mouvement de descente doit la relever vers le haut; la translation a dès lors pour effet de déterminer un enroulement en *spirale* de la coquille. Une telle

coquille développée dans un milieu symétrique, sur un animal lui-même symétrique, sera, nécessairement, symétrique par rapport à un plan. C'est ce qui arrive précisément, parmi les Céphalopodes, pour les NAUTILIDÆ et les AMMONITIDÆ.

» D'autre part, des Gastropodes tout à fait primitifs, les Bellérophons, réalisent à souhait toutes ces conditions. Leur coquille fendue à partir de son ouverture indique clairement que ces animaux étaient apparentés aux Pleurotomaires, aux Fissurelles et aux Haliotides, et possédaient deux branchies; mais la forme évasée de l'ouverture de la coquille indique que des lobes natatoires devaient s'étaler au-dessus d'elle et sa symétrie parfaite montre que, si la hernie dorsale s'était enroulée en spirale, elle n'avait encore subi aucune torsion. Nous ne pouvons connaître directement le sens de l'enroulement chez les Bellérophons; mais les observations embryogéniques de M. Boutan sur les Fissurelles, celles toutes récentes de M. Robert sur les Troques montrent que chez ces Mollusques auxquels se rattachent étroitement les Bellérophons, un enroulement spiral dirigé en avant, endogastrique comme on dit, présente la torsion; c'était certainement, dès lors, celui des Bellérophons dont les branchies étaient, par conséquent, postérieures comme celles des Nautilus et non pas antérieures comme celles des autres Gastropodes. On arrive ainsi à une reconstitution précise, tout à fait rationnelle, et fort différente de ce qu'on en pensait autrefois, de ces singuliers animaux dont la larve nageuse actuelle, si constante, des Gastropodes marins n'est vraisemblablement qu'une reproduction patrogénique secondairement modifiée.

» Après avoir nagé plus ou moins longtemps, cette larve devient rampante. Une modification dans le genre de vie qui se produit actuellement sous nos yeux d'une manière constante, au cours du développement embryogénique, peut être considérée, d'après la loi fondamentale même de l'embryogénie, comme l'indication d'un changement analogue qui s'est produit, au cours des temps, dans le genre de vie des ancêtres des Mollusques, et enlève en tous cas toute invraisemblance à un tel changement. Mais, dès qu'il s'est produit, les conditions de la respiration sont redevenues mauvaises. La reptation dans le sens de la bouche a eu pour effet de rabattre sur le pied la coquille enroulée en avant et, par conséquent, de fermer l'orifice de la chambre branchiale. L'animal n'a eu, dès lors, qu'un moyen pour dégager cet orifice: c'est de tordre par une contraction appropriée de ses muscles la base de sa hernie dorsale et de ramener peu à peu l'orifice branchial en avant. Il est alors devenu nécessairement dis-

symétrique et, comme cela a été déjà expliqué par divers auteurs (1), tous les traits caractéristiques de l'organisation des Gastropodes dont les viscères d'une moitié du corps s'atrophient presque entièrement et dont l'anse nerveuse viscérale se tord en forme de 8 se sont dès lors graduellement réalisés.

» Tout récemment encore on a opposé à cette explication physiologique du Mollusque Gastropode cette objection que les phénomènes de torsion du Mollusque se produisent avant que ses branchies soient développées et par conséquent sans utilité ; que d'autre part la coquille est déjà tordue alors que la larve nage encore, ce qui semble exclure toute intervention de la reptation dans la torsion ; mais c'est là justement l'erreur d'interprétation des phénomènes embryogéniques qui a brouillé toutes les indications de l'Anatomie comparée et masqué aux zoologistes la simplicité avec laquelle les principes de Lamarck permettent d'expliquer les formes animales. Toutes ces objections ont pour point de départ la méconnaissance d'une cause permanente de modification des phénomènes embryogéniques à laquelle nous avons donné le nom de *Tachygenèse* ou *accélération embryogénique* et dont nous avons étudié les effets dans un travail d'ensemble que nous présenterons à l'Académie dans une prochaine séance. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur le siège et la nature des images hypnagogiques.*

Note de M. YVES DELAGE.

« La question de savoir si les images hypnagogiques sont rétiniennes ou cérébrales n'est pas encore tranchée : les uns, avec Maury, les localisent sur la rétine ; les autres, avec Hervey de Saint-Denis, les considèrent comme des projections d'images purement mentales. La controverse risque de ne pas aboutir si l'on s'en tient aux procédés de l'introspection ou de l'observation banale, tandis qu'il existe un moyen physiologique et certain de savoir ce qu'il en est. Les images hypnagogiques seront rétiniennes si elles suivent les mouvements des yeux ; elles seront cérébrales dans le cas contraire. Tout le monde sait que les images purement rétiniennes, comme les images dites *accidentelles* ou *secondaires* que l'on obtient en fermant les

(1) LANG, *Versuch einer Erklärung des Organismus der Gasteropoden* (Viertel-jähr. Naturforsch. Gesellschaft, Zurich, 1891).

yeux après avoir regardé un objet brillant, suivent l'œil dans tous ses mouvements par rapport à l'orbite : et il n'en saurait être autrement puisqu'elles sont dues à une modification localisée de la rétine et invariablement liées à elle dans tous ses mouvements. Au contraire, une image purement cérébrale, comme une apparition dans un cauchemar, occupe, par rapport au patient, une position donnée qui ne varie point avec les mouvements des yeux. Que le patient regarde en haut ou en bas, à droite ou à gauche, l'image reste où elle est, tandis qu'une image rétinienne, accidentelle ou autre, se porte, dans les mêmes conditions, en haut ou en bas, à droite ou à gauche.

» Après une longue attente, j'ai eu enfin l'occasion d'observer des images hypnagogiques et j'ai constaté qu'elles suivent le mouvement des yeux : elles sont donc rétinienne.

» Tel est le fait en gros. Mais une analyse plus détaillée du phénomène m'a permis de constater que l'image hypnagogique est en réalité une image mixte, ayant pour substratum une *lueur entoptique* à laquelle est liée, mais à laquelle se superpose une image cérébrale.

» Voici, en effet, ce que j'ai observé :

» Après avoir constaté que l'image hypnagogique suivait les mouvements des yeux, j'ai attendu qu'elle se dissipât, et j'ai vu alors qu'il restait après elle une lueur entoptique de même forme et de même couleur, mais d'un dessin beaucoup plus vague et d'une intensité beaucoup plus faible. La forme et la couleur de la lueur entoptique sont suffisamment précises pour que l'on reconnaisse sans la moindre hésitation sa conformité avec l'image hypnagogique à laquelle elle sert de substratum, lorsque celle-ci est représentée dans la conscience par un souvenir tout récent, mais trop indécises pour susciter l'idée de l'objet que représente l'image hypnagogique si l'attention n'est pas attirée sur cet objet. Il en résulte que la lueur entoptique n'est pas le *primum movens*, et la succession des phénomènes me paraît être la suivante :

» Des images mentales se forment, déterminées par une cause quelconque, telle que le réveil d'une impression perçue à l'état de veille et inhibée par les impressions intercurrentes, ainsi que je l'ai montré antérieurement ⁽¹⁾, et ayant leur siège sur l'écorce cérébrale. D'autre part, les lueurs entoptiques ayant leur siège sur la rétine donnent des images

(1) Y. DELAGE, *Essai sur la théorie du rêve* (*Revue scient.*, vol. XLVIII, 1891, p. 40-49).

qui se présentent comme des ensembles indéfiniment variés de taches colorées passant devant les yeux. Ces deux sortes d'images se superposent et, lorsqu'il arrive qu'une image de la première catégorie présente avec une image de la seconde une ressemblance fortuite suffisante, elles s'accrochent l'une à l'autre instantanément et forment une image mixte, intense, solide, fortement extériorisée, qui doit à sa portion cérébrale sa ressemblance étroite avec l'objet (imaginaire ou réel) qu'elle représente et à sa portion rétinienne son extériorisation.

» Bergson ⁽¹⁾ a récemment fondé, sur les lueurs entoptiques, une théorie du rêve, d'ailleurs peu différente de celle de Maury. La ressemblance entre les images hypnagogiques et celles qui peuplent nos rêves est telle, tant par la nature des caractères que par les conditions de formation, que les explications valables pour les premières sont applicables aussi aux dernières. Il en résulte que les lueurs entoptiques peuvent jouer un rôle important dans le rêve, mais que, d'ordinaire au moins, elles ne sont pas la cause initiale de ceux-ci : leur rôle consiste surtout à faciliter et accentuer leur extériorisation.

» Ces phénomènes appartenant autant à la psychologie qu'à la physiologie, je ne veux point insister ici sur leur description ni sur les considérations qui en découlent. Ces points seront exposés avec le détail qu'ils comportent dans un autre Recueil. »

MÉCANIQUE. — *Sur les ondes au sein d'un milieu vitreux, affecté de viscosité et très peu déformé.* Note de M. P. DUHEM.

« Dans une précédente Communication ⁽²⁾ nous avons indiqué quelles ondes pouvaient persister en un milieu vitreux, affecté de viscosité et très peu déformé ; mais nous nous étions borné à un cas particulier ; nous nous proposons aujourd'hui de généraliser notre analyse.

» Nous énoncerons d'abord le lemme suivant, qui est vrai pour un milieu quelconque, affecté de déformations infiniment petites ou finies, et qui constitue une pure proposition de Cinématique :

» *Si une onde sépare constamment les deux mêmes parties du milieu, et si*

⁽¹⁾ H. BERGSON, *Le Rêve*, Conférence faite à l'Institut psychologique (*Revue scient.*, 4^e série, t. XV, 8 juin 1901, n° 23, p. 705-713).

⁽²⁾ *Sur le mouvement des milieux vitreux, affectés de viscosité et très peu déformés* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 9 mars 1903, p. 592).

elle est d'ordre ν par rapport aux composantes ξ, η, ζ du déplacement, elle est d'ordre $(\nu - 1)$ par rapport à la densité ρ , et au moins d'ordre ν par rapport aux composantes u, v, w de la vitesse. Si, au contraire, l'onde se propage au sein du milieu, elle est encore d'ordre $(\nu - 1)$ par rapport à la densité ρ , mais, en général, elle est également d'ordre $(\nu - 1)$ par rapport à u, v, w .

» Cela posé, cherchons quelles ondes du second ordre par rapport à u, v, w peuvent persister en un milieu vitreux, visqueux, et toujours très peu déformé, ce qui le suppose animé de mouvements très petits.

» Imaginons que la vitesse de propagation \mathfrak{K} soit différente de 0; l'onde sera du troisième ordre par rapport à ξ, η, ζ .

» Une telle onde est, en général, du premier ordre par rapport à $v_x, v_y, v_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$; si nous désignons, par exemple, par v_{x1}, v_{x2} les deux déterminations, analytiquement distinctes, que prend v_x de part et d'autre de cette onde, nous pourrons, en tout point de l'onde, écrire trois équations dont la première est

$$(1) \quad \frac{\partial (v_{x2} - v_{x1})}{\partial a} + \frac{\partial (\tau_{z2} - \tau_{z1})}{\partial b} + \frac{\partial (\tau_{y2} - \tau_{y1})}{\partial c} = 0.$$

» Si nous désignons par ϑ, φ, \wp , les composantes du vecteur d'Hadamard relatif à la vitesse u, v, w , ces trois équations deviennent

$$(2) \quad \begin{cases} (\Lambda + M)(l\vartheta + m\varphi + n\wp)l + M\vartheta = 0, \\ (\Lambda + M)(l\vartheta + m\varphi + n\wp)m + M\varphi = 0, \\ (\Lambda + M)(l\vartheta + m\varphi + n\wp)n + M\wp = 0, \end{cases}$$

l, m, n étant les cosinus directeurs de la normale à l'onde.

» Si l'on observe que l'on a

$$\Lambda + 2M > 0, \quad M > 0,$$

on tire de ces égalités

$$\vartheta = 0, \quad \varphi = 0, \quad \wp = 0.$$

Une onde du second ordre par rapport à u, v, w , ne peut donc persister dans notre milieu que si l'on a

$$(3) \quad \mathfrak{K} = 0.$$

Une démonstration semblable s'applique aux ondes dont l'ordre par rapport à u, v, w , surpasse 2.

» Pour les ondes du premier ordre par rapport à u, v, w , la démonstra-

tion doit être légèrement modifiée. Si l'on suppose encore que la vitesse de propagation de l'onde est différente de 0, on doit, en tout point de l'onde, écrire non plus les trois égalités (1), mais trois égalités dont la première est

$$(4) \quad (\nu_{x2} - \nu_{x1})l + (\tau_{x2} - \tau_{x1})m + (\tau_{y2} + \tau_{y1})n = 0.$$

» Si l'on désigne encore par υ , φ , \wp les composantes du vecteur d'Hadamard relatif à la vitesse u , ν , ϖ , on retrouve les égalités (2) et, partant, les conséquences qui s'en déduisent.

» Les démonstrations dont nous venons d'esquisser la marche conduisent à la proposition suivante :

» *Si un milieu vitreux, affecté de viscosité et très peu déformé, ce qui suppose ses mouvements toujours très petits, est le siège d'une onde persistante, cette onde sépare sans cesse les deux mêmes parties du milieu. Si cette onde est d'ordre n ($n \geq 1$) pour les composantes u , ν , ϖ de la vitesse, elle est d'ordre $(n - 1)$ pour la densité ρ et pour les six grandeurs N_x , N_y , N_z , T_x , T_y , T_z . Si le milieu est conducteur de la chaleur, elle est d'ordre n par rapport à la température T ; mais si le milieu est privé de conductibilité, elle est d'ordre $(n - 1)$ par rapport à T .*

» Nous verrons que cette proposition s'étend aux milieux vitreux, affectés de viscosité, qui ont subi des déformations finies. »

PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle espèce de lumière.* Note de M. R. BLONDIOT.

« Les radiations émises par un tube focus sont filtrées à travers une feuille d'aluminium ou un écran de papier noir, afin d'éliminer les rayons lumineux qui pourraient les accompagner. En étudiant ces radiations au moyen de leur action sur une petite étincelle, j'ai reconnu qu'elles présentent, dès leur émission, la polarisation rectiligne. J'ai constaté de plus que, lorsque ces radiations traversent une lame de quartz normale à l'axe, ou un morceau de sucre, leur plan d'action subit une rotation comme le plan de polarisation d'un faisceau de lumière ⁽¹⁾.

» Je me demandai alors si l'on obtiendrait aussi une rotation en faisant passer les radiations du tube focus à travers une pile de micas de Reusch ;

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 2 février 1903, p. 284.

je constatai en effet une rotation de 25° à 30° dans le même sens que celle de la lumière polarisée. Cette action de la pile de micas me fit de suite penser qu'une seule lame de mica devait agir, et que cette action devait être la dépolarisation, ou plutôt la production de la polarisation elliptique ; c'est en effet ce qui a lieu : l'interposition d'une lame de mica, orientée de façon que son axe fasse un angle de 45° avec le plan d'action des radiations émises par le tube, détruit leur polarisation rectiligne, car leur action sur la petite étincelle demeure sensiblement la même quel que soit l'azimut de celle-ci. Si l'on interpose une seconde lame de mica, identique à la première, de façon que les axes des deux lames soient perpendiculaires l'un à l'autre, la polarisation rectiligne est rétablie ; on peut également la rétablir en employant un compensateur de Babinet : par conséquent, on a bien affaire à la polarisation elliptique.

» Maintenant, si la lame de mica change la polarisation rectiligne en polarisation elliptique, il faut que cette lame soit biréfringente pour les radiations qu'elle transforme ainsi. Mais, si la double réfraction existe, il faut, *a fortiori*, que la réfraction simple existe, et ainsi je fus conduit à examiner si, en dépit de toutes les tentations infructueuses faites pour rechercher la réfraction des rayons X, je n'obtiendrais pas la déviation par un prisme. J'installai alors l'expérience suivante : un tube focus envoie à travers un écran d'aluminium un faisceau de rayons limité par deux fentes verticales pratiquées dans deux lames de plomb parallèles, épaisses de 3^{mm} . La petite étincelle est disposée à côté du faisceau, à une distance telle qu'elle ne puisse être atteinte, même pour la pénombre : on s'en assure en constatant que l'interposition d'une lame de plomb ne la diminue pas. Maintenant, interposons dans le faisceau un prisme équilatéral en quartz, l'arête réfringente du côté opposé à l'étincelle : si le prisme est convenablement orienté, l'étincelle devient beaucoup plus brillante ; lorsque l'on enlève le prisme, l'étincelle redevient plus faible. Ce phénomène est bien dû à une réfraction, car, si l'on change l'orientation du prisme, ou si on le remplace par une lame de quartz à faces parallèles, on n'observe plus aucun effet. On peut encore faire l'expérience d'une autre manière : on fait d'abord tomber le faisceau sur l'étincelle, puis on le dévie à l'aide du prisme ; on recherche alors le faisceau en déplaçant latéralement l'étincelle, et l'on trouve qu'il est dévié vers la base du prisme, comme dans le cas de la lumière.

» La réfraction constatée, j'ai de suite essayé de concentrer les rayons

au moyen d'une lentille de quartz. L'expérience réussit aisément; on obtient l'image de l'anticathode, extrêmement bien définie comme grandeur et comme distance par un plus grand éclat de la petite étincelle.

» L'existence de la réfraction rendait celle de la réflexion régulière extrêmement probable. Celle-ci existe en effet : à l'aide d'une lentille de quartz, ou bien d'une lentille formée d'une enveloppe de corne très mince remplie d'essence de térébenthine, je produis un foyer conjugué de l'anticathode, puis j'intercepte le faisceau sortant par une lame de verre poli placée obliquement : j'obtiens alors un foyer exactement symétrique par rapport au plan de réflexion, de celui qui existait avant son interposition. Avec une lame de verre dépoli, on n'a plus de réflexion régulière, mais on observe la diffusion.

» Si l'on dépolit la moitié d'une lame de mica, la moitié polie laisse passer les radiations, et la moitié dépolie les arrête.

» L'emploi d'une lentille permet de répéter les expériences de réfraction par le prisme dans des conditions beaucoup plus précises, en employant le dispositif de Newton pour obtenir un spectre pur.

» De tout ce qui précède il résulte que les rayons que j'ai ainsi étudiés ne sont pas ceux de Röntgen, puisque ceux-ci n'éprouvent ni la réfraction, ni la réflexion. En fait, la petite étincelle révèle une nouvelle espèce de radiations émises par le tube focus : ces radiations traversent l'aluminium, le papier noir, le bois, etc.; elles sont polarisées rectilignement dès leur émission, sont susceptibles des polarisations rotatoire et elliptique, se réfractent, se réfléchissent, se diffusent, mais ne produisent ni fluorescence, ni action photographique.

» J'ai cru reconnaître que, parmi ces rayons, il y en a dont l'indice dans le quartz est voisin de 2, mais il en existe probablement tout un spectre, car, dans les expériences de réfraction par un prisme, le faisceau dévié semble occuper une grande étendue angulaire. L'étude de cette dispersion reste à faire, ainsi que celle des longueurs d'onde.

» En diminuant progressivement l'intensité du courant qui actionne la bobine d'induction, on obtient encore les nouveaux rayons, alors même que le tube ne produit plus aucune fluorescence et est lui-même absolument invisible dans l'obscurité; ils sont toutefois alors plus faibles. On peut aussi les obtenir d'une manière continue, à l'aide d'une machine électrique donnant quelques millimètres d'étincelle.

» J'avais attribué précédemment aux rayons de Röntgen la polarisation, laquelle appartient en réalité aux nouveaux rayons; il était impossible

d'éviter cette confusion avant d'avoir observé la réfraction, et ce n'est qu'après cette observation que j'ai pu reconnaître avec certitude que je n'avais pas affaire aux rayons de Röntgen, mais bien à une nouvelle espèce de lumière.

» Il est intéressant de rapprocher ce qui précède de l'opinion émise par M. Henri Becquerel que, dans certaines de ses expériences, « des apparences identiques à celles qui donnent la réfraction et la réflexion totale de la lumière pourraient avoir été produites par des rayons lumineux ayant traversé l'aluminium ⁽¹⁾. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition catalytique de l'alcool éthylique par les métaux divisés : formation régulière d'aldéhyde.* Note de MM. PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS.

« L'alcool éthylique ne commence à se détruire sous l'action de la chaleur seule qu'au-dessus de 500°. M. Berthelot, qui a étudié soigneusement cette décomposition, a montré qu'elle procède de deux réactions principales : le dédoublement en eau et éthylène, et le dédoublement en aldéhyde et hydrogène; mais, à cause de la température élevée qui est atteinte, les produits formés réagissent les uns sur les autres, et il en résulte un système final très complexe où, à côté de l'éthylène et de l'aldéhyde, se montrent le formène, l'acétylène, l'éthane et les divers carbures pyrogénés, benzène, naphthaline, etc., ainsi que l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique (*Traité de Chimie organique*, p. 164; 1872 et éditions suivantes). Jahn a indiqué (*Ber.*, t. XIII, p. 987) que l'alcool chauffé à 300°-350° en présence de poudre de zinc se dédouble en éthylène et eau, et au rouge sombre se détruit en oxyde de carbone, hydrogène et formène.

» Dans un travail récent, Ipatjew (*Ber.*, 1901, p. 596 et 3579; 1902, p. 1047 et 1057) a trouvé que l'alcool éthylique, chauffé au-dessus de 600° en présence de zinc ou de litharge, se dédouble principalement en aldéhyde et hydrogène.

» Le fer lui a donné des résultats semblables, mais seulement à température plus haute, avec dépôt de beaucoup de charbon : au contraire, un tube de cuivre n'a donné aucune réaction spéciale. D'après le même auteur, si

(1) *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 739; 25 mars 1901.

l'on dirige l'alcool à la même température sur des fragments d'un mélange de graphite et d'argile, il y a presque exclusivement dédoublement en éthylène et eau. Ce dernier serait la réaction normale, et la formation d'aldéhyde, réalisée en présence du zinc ou de quelques autres métaux, serait due à la production temporaire d'oxyde métallique aux dépens de l'eau formée tout d'abord : l'oxyde ainsi obtenu oxyderait l'alcool en aldéhyde et régénérerait le métal, qui pourrait indéfiniment reproduire le même effet.

» Les faits que nous allons exposer montrent qu'une telle interprétation ne saurait être admise.

» *Cuivre réduit.* — Sur une colonne de cuivre, préalablement réduit par l'hydrogène et maintenu à une température connue, on dirige un courant continu de vapeurs d'alcool éthylique pur, fourni régulièrement par le débit réglé d'un tube capillaire. Les gaz qui se dégagent peuvent être recueillis, après avoir traversé un condenseur refroidi par un mélange de glace et de sel.

» A partir de 200°, on observe un léger dégagement gazeux, qui devient assez rapide à 250°. Le gaz dégagé est de l'hydrogène pur : le liquide condensé est un mélange d'aldéhyde et d'alcool non transformé. On a eu exclusivement la réaction :



sans aucune destruction de l'aldéhyde, ni aucune formation d'éthylène et d'eau.

» A 330°, la même réaction se produit plus vite, mais absolument identique, avec dégagement d'hydrogène pur : dans une expérience qui a été poursuivie pendant plusieurs heures, le liquide condensé contenait la moitié de son volume d'aldéhyde ; le reste était de l'alcool, avec environ $\frac{1}{10}$ d'acétal éthylique.

» A 420°, une partie de l'aldéhyde formée est détruite selon la réaction ⁽¹⁾ :



» Le gaz recueilli contient, à côté d'un excès d'hydrogène, volumes égaux de méthane et d'oxyde de carbone. Dans une expérience effectuée à 420°, sa composition était, pour 100 volumes :

vol	
12,5	méthane,
12,5	oxyde de carbone,
75,0	hydrogène.

» On voit que le sixième de l'aldéhyde formée avait été détruit ⁽²⁾. Dans aucun cas il n'y a eu de dépôt charbonneux sur le cuivre.

(1) Cf. BERTHELOT, *Annales de Chimie*, 5^e série, t. VI, 1875, p. 472.

(2) Nous avons directement vérifié que l'aldéhyde est dédoublée lentement en méthane et oxyde de carbone par le cuivre réduit, au-dessus de 400°.

» On voit donc qu'à des températures peu élevées, comprises entre 200° et 350°, le cuivre réduit permet de réaliser aisément, à partir de l'alcool, une production régulière d'aldéhyde; cette réaction, qui peut être facilement répétée dans un cours, met bien en évidence la formation réelle de l'aldéhyde *par déshydrogénation* de l'alcool correspondant.

» *Nickel réduit.* — L'activité catalytique et hydrogénante du nickel réduit, que nous avons déjà si fréquemment utilisée, permettait de prévoir que ce corps exercerait sur l'alcool une action plus profonde que le cuivre; il en est réellement ainsi.

» En dirigeant les vapeurs d'alcool sur du nickel récemment réduit, sans aucune introduction d'air, on constate, dès 150°, un faible dégagement gazeux très net à partir de 170°, et dont, pour un même débit d'alcool, la vitesse croît avec la température jusqu'à une certaine limite, puis va en diminuant. Ainsi, dans une expérience, on avait :

A 178°	8 ^{cm³}	de gaz par minute.
A 210.....	24	»
A 230.....	37	»
A 250.....	95	»
A 325.....	74	»

» A 178°, il y a production d'aldéhyde, qui se condense, avec l'alcool non transformé, dans le vase refroidi, mais une portion de l'aldéhyde est déjà détruite. Le gaz recueilli contenait, pour 100^{vol} :

23 ^{vol}	oxyde de carbone,
29	méthane,
48	hydrogène.

» Il n'y avait pas d'anhydride carbonique. L'excès du volume de méthane sur le volume d'oxyde de carbone provient de la transformation d'une partie de ce dernier en vertu de l'action hydrogénante du nickel (¹). Sans cette hydrogénation, on aurait eu, au lieu de 100^{vol}, 110^{vol} de gaz renfermant :

26 ^{vol}	oxyde de carbone,
26	méthane,
57	hydrogène.

» On voit donc que $\frac{26}{57}$ de l'aldéhyde ont été détruits, soit un peu moins de la moitié. Cette proportion va en augmentant au fur et à mesure que la température s'élève.

» A partir de 230°, une nouvelle perturbation s'introduit : le nickel transforme l'oxyde de carbone en anhydride carbonique avec dépôt de charbon (²). Cette réaction est très rapide à partir de 300°, et, de cette cause, ainsi que de l'hydrogénation de

(¹) PAUL SABATIER et SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 514.

(²) *Ibid.*, p. 689.

l'oxyde de carbone, résulte une contraction qui diminue le volume du gaz recueilli, ainsi qu'on l'a constaté.

» Dans une expérience effectuée à 330°, on n'a plus dans le vase refroidi aucune condensation appréciable d'aldéhyde. Les gaz contenaient, pour 100^{vol} :

19,5^{vol} anhydride carbonique,
60,7 méthane,
19,8 hydrogène.

» Ils ne renfermaient plus d'oxyde de carbone. Un calcul facile à faire montre que presque toute l'aldéhyde formée a été détruite : $\frac{1}{20}$ au plus a survécu et avait été entraîné par les gaz.

» *Cobalt réduit.* — Le cobalt se comporte à peu près comme le nickel; mais la transformation secondaire de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique ne commence à se produire qu'à une température plus haute.

» *Mousse de platine.* — Avec la mousse de platine, le dégagement gazeux commence vers 270°, et sa vitesse, assez grande vers 310°, croît régulièrement avec la température.

» A 310°, le liquide condensé ne contient qu'une faible proportion d'aldéhyde et d'acétal éthylique; le gaz dégagé renfermait, pour 100^{vol} :

30^{vol} oxyde de carbone,
30 méthane,
40 hydrogène.

» On voit que les $\frac{3}{4}$ de l'aldéhyde sont détruits; $\frac{1}{4}$ seulement subsiste. Le résultat est, d'ailleurs, peu différent à 400°. Aucun dépôt de charbon n'a eu lieu sur le platine.

» *Conclusions.* — On voit que le cuivre permet de réaliser facilement, à température peu élevée et sans réactions accessoires, le dédoublement de l'alcool éthylique en hydrogène et aldéhyde. Il n'y a aucune formation simultanée d'éthylène; par suite, aucune séparation d'eau. L'intervention d'un oxyde produit par réduction de la vapeur d'eau est absolument inadmissible, puisqu'il n'y a pas de vapeur d'eau et que, s'il y en avait, le cuivre à 850° serait absolument incapable de la réduire. Nous pensons que le dédoublement de l'alcool est déterminé par la production d'un hydrure métallique instable, qui se défait et se refait constamment aux dépens de l'alcool, en provoquant, dans certains cas, l'hydrogénation des produits.

» Nous avons reconnu que cette action catalytique est générale et peut s'exercer sur les divers alcools primaires et secondaires; nous nous proposons de l'indiquer dans une prochaine Communication. »

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale l'appel suivant, qui est adressé aux Bibliothèques et dépôts d'Archives, et qui se rapporte à l'édition internationale projetée des « OEuvres de Leibniz » :

La première assemblée générale de l'Association internationale des Académies, tenue à Paris du 16 au 20 avril 1901, a confié aux Académies des Sciences et des Sciences morales et politiques, de l'Institut de France, et à l'Académie royale des Sciences de Prusse, le soin de préparer une édition complète des œuvres de Leibniz.

Considérant que beaucoup de manuscrits du philosophe ou d'éditions rares de ses ouvrages sont, aujourd'hui encore, insuffisamment connus et utilisés, les trois Académies ont l'honneur de s'adresser aux Bibliothèques et aux dépôts d'Archives publics ou privés, ainsi qu'aux propriétaires de collections de manuscrits, en les priant de leur indiquer tout ce qui, à leur connaissance, pourra servir à la publication, et de vouloir bien, en particulier, leur donner le signalement des pièces qu'ils possèdent, d'après le questionnaire ci-joint. Quant à la mesure dans laquelle il devra être répondu aux différentes questions, elles s'en remettent à la bonne volonté des directeurs ou propriétaires : elles les remercient à l'avance de tous les renseignements qu'ils leur communiqueront, quelle qu'en soit l'importance.

Les trois Académies devant présenter le plan de l'édition projetée à l'assemblée générale de l'Association, qui aura lieu à Londres en 1904, prient leurs correspondants d'envoyer les réponses aussitôt qu'il leur sera possible.

Paris, 29 décembre 1902.

ACADÉMIE DES SCIENCES,
Paris
(Palais de l'Institut).

ACADÉMIE DES SCIENCES
MORALES ET POLITIQUES,
Paris
(Palais de l'Institut).

KÖNIGLICHE PREUSSISCHE
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,
Berlin.

QUESTIONNAIRE.

(Prière d'adresser les réponses à l'Institut de France; Comité de Leibniz, Palais de l'Institut, Paris.)

1. L'établissement (ou le dépôt) possède-t-il, en original, brouillon ou copie :
 - a. Des œuvres manuscrites (traités, mémoires, essais, etc.) dont Leibniz est l'auteur certain ou probable?
 - b. Des lettres manuscrites dont Leibniz est l'auteur ou le destinataire certain ou probable?
 - c. Des œuvres manuscrites (traités, mémoires, essais) attribuables, avec certitude ou probabilité, à des personnes ayant été, soit en commerce direct, soit en relation de correspondance avec Leibniz?
 - d. Des lettres manuscrites envoyées ou reçues, certainement ou probablement, par des personnes rentrant dans la catégorie c?
2. L'établissement possède-t-il des recueils de manuscrits datant de 1664 à 1716, non encore dépouillés minutieusement, et susceptibles de renfermer des pièces telles que celles qui sont rangées sous le n° 1?
3. L'établissement possède-t-il des imprimés portant, écrites, des dédicaces, notes marginales, additions, etc., attribuables à Leibniz?
4. L'établissement possède-t-il des imprimés datant de 1664 à 1716, savoir :
 - a. Des ouvrages, mémoires, etc., dont Leibniz est l'auteur certain ou probable?
 - b. Des lettres dont Leibniz est l'auteur ou le destinataire certain ou probable?
(Exemple : *De la tolérance des religions. Lettres de M. Leibniz et réponses de M. Pélisson.* Cologne, A. Pierrot, 1692, in-12, 128 pages.)
5. L'établissement possède-t-il des brochures de circonstance datant de 1664 à 1716, quel qu'en soit l'auteur?
6. L'établissement a-t-il connaissance de dépôts d'archives, bibliothèques, collections, susceptibles de renfermer des documents rentrant dans les catégories ci-dessus désignées?

ASTRONOMIE. — *Sur le spectre de la comète 1902 b.*

Note de M. A. DE LA BAUME-PLUVINEL, présentée par M. Janssen.

« Le faible éclat de la comète 1902 *b* aurait rendu très difficile la photographie de son spectre à l'aide d'un spectroscopie à fente, qui n'utilise qu'une partie de l'image de l'astre. J'ai donc cherché à étudier le spectre de la comète à l'aide d'un prisme objectif dont l'emploi était indiqué dans le cas actuel, étant donné que la comète émettait un nombre limité de radiations très distinctes les unes des autres.

» Après plusieurs essais infructueux, j'ai été conduit à employer un instrument très lumineux, composé d'un prisme de 20° 18' et d'un objectif

à portraits dont le foyer était égal à quatre fois seulement l'ouverture. Sur les clichés obtenus avec cet instrument, une différence de longueur d'onde de $0^{\mu},5$ est représentée, dans la partie moyenne du spectre, par une longueur d'environ $0^{\text{mm}},02$, ce qui correspond, à peu près, à la précision des pointés.

» Malgré les mauvaises conditions atmosphériques, mes assistants, MM. H. Chrétien et A. Senonque, réussirent à obtenir le 24 octobre, avec 1 heure de pose, un cliché assez satisfaisant qui se prête à des mesures précises. Examinons ce cliché.

» Nous remarquons tout d'abord, aux extrémités du spectre, deux condensations très intenses indiquant que les radiations actiniques envoyées par la comète se réduisent essentiellement à deux : $\lambda 472$ et $\lambda 389$. Ces radiations sont bien connues : elles correspondent aux raies les plus intenses des bandes bleue et violette du spectre de l'arc électrique. La bande bleue, dont la tête a pour longueur d'onde 472, appartient aux spectres des hydrocarbures, et la bande dont la tête a pour longueur d'onde 389 doit être considérée, depuis les travaux classiques de Kayser et Runge, comme appartenant au spectre du cyanogène. Ces condensations sont bien des images monochromatiques de la comète, car on y retrouve la forme de la tête et même de la queue de la comète. De plus, au centre de ces condensations, on distingue deux points, ce sont les images du noyau de la comète fournies par deux radiations correspondant aux deux raies les plus intenses des bandes bleue et violette du spectre de l'arc électrique.

» Entre les longueurs d'onde 472 et 389, le spectre présente un certain nombre d'autres condensations ; mais ces condensations ne s'étendent pas d'une manière continue sur toute la longueur du spectre et, en deux points, le spectre est complètement interrompu. Cette discontinuité du spectre prouve que, si le spectre solaire existe dans le spectre de la comète, il n'est pas assez intense pour impressionner la plaque photographique. Il est donc certain que la proportion de lumière solaire réfléchie par la comète est très faible en comparaison de sa lumière propre.

» Parmi les condensations secondaires que l'on remarque entre $\lambda 472$ et $\lambda 389$, la plus importante s'étend de $\lambda 409,2$ à $\lambda 400,0$. Cette condensation ne correspond à aucun groupe de raies du carbone.

» Une autre condensation s'étend de $\lambda 431,0$ à $\lambda 420,0$; elle peut être

identifiée avec la tête de la bande brillante, bien connue, que donnent les hydrocarbures en brûlant dans l'air. Cette bande, comme on le sait, ne se retrouve pas dans le spectre du carbone produit par incandescence.

» Enfin, en dehors de la région que nous venons de considérer, on découvre dans le vert et dans le jaune, grâce à l'emploi de plaques orthochromatiques, deux condensations très faibles sur le cliché, mais qui doivent correspondre, néanmoins, à des radiations visuelles très intenses. Les longueurs d'onde de ces radiations sont 518,0 et 564,0. Elles correspondent aux têtes des bandes du spectre des hydrocarbures.

» En résumé, on trouve dans la lumière émise par la comète 1902*b* : 1° la plupart des radiations du spectre du carbone fournies par l'arc électrique 564, 518, 472 appartenant au spectre des hydrocarbures, et enfin 389 du cyanogène; 2° la radiation 431,2 caractéristique des hydrocarbures en combustion; 3° un groupe de radiations 409,2 à 400,0, qui ne correspond à aucun groupe du carbone.

» Rappelons enfin l'absence du spectre continu qui pourrait être produit par l'incandescence des matières solides de la comète ou par la lumière solaire réfléchie.

» Nous donnons d'ailleurs ci-dessous une description détaillée du spectre de la comète d'après le cliché du 24 octobre 1902.

λ .	Aspect sur le cliché.	Identification.
564,0	Condensation circulaire nuageuse faible.	Bande jaune du spectre des hydrocarbures.
518,0	Id.	Bande verte du spectre des hydrocarbures.
472,0	Point très intense compris dans une condensation intense s'étendant du côté du violet et s'allongeant du côté de la queue de la comète.	Bande bleue du spectre des hydrocarbures.
467,5	Id.	Id.
452,5	Condensation faible.	
435,0	Point assez intense.	Raies de la bande que l'on observe seulement dans le spectre des hydrocarbures en combustion.
432,0	Id.	
429,0	Id.	
421,7	Point intense accompagné d'une queue bien marquée.	Première raie du deuxième groupe du cyanogène.
409,2	Condensation vague avec queue.	Raies ne se trouvant pas dans le spectre des composés du carbone.
402,5	Point assez intense.	
400,0	Id.	

λ .	Aspect sur le cliché.	Identification.
397,6	Condensation faible avec queue de même intensité.	
389,7	Point très intense compris dans une nébulosité intense s'allongeant du côté de la queue de la comète.	Bande violette du cyano-gène.
387,5	Id.	Id.

» Remarquons que le spectre actinique des comètes se réduisant essentiellement à deux radiations, $\lambda 472$ et $\lambda 389$, il convient, pour obtenir de bonnes images photographiques des comètes, d'employer des objectifs spécialement achromatisés de manière à réunir au même foyer ces deux radiations. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Propagation dans les milieux conducteurs.*
Sources ⁽¹⁾. Note de M. MARCEL BRILLOUIN, présentée par M. Mascart.

« III. L'intégrale de M. Poincaré, appliquée au milieu indéfini quand l'état initial ne dépend que de la distance à un point fixe, donne

$$V = \frac{e^{-t}}{2r} \left\{ g(r+t) + g(r-t) + \int_{r-t}^{r+t} \left[g_1(\xi) I_0(\zeta) + g(\xi) \cdot t \cdot \frac{I_0'(\zeta)}{\zeta} \right] d\xi \right\},$$

en posant

$$\zeta^2 = t^2 - (r - \xi)^2.$$

» L'état initial dans le milieu indéfini

$$V_0 = \frac{g(r)}{r}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_0 = \frac{g_1(r) - g(r)}{r},$$

ne définit les fonctions g , g_1 que pour les valeurs positives de r .

» A. Si le point $r = 0$ n'est pas une source, c'est-à-dire si V doit y rester fini, il faut regarder g et g_1 comme des fonctions impaires.

$$g(-\xi) = -g(\xi), \quad g_1(-\xi) = -g_1(\xi);$$

on a alors constamment $rV = 0$ pour $r = 0$.

» B. Si l'on veut avoir $\frac{\partial}{\partial r}(rV) = 0$ pour $r = 0$, il faut prendre, au

(1) Mêmes notations que dans la Communication précédente, $\theta_0 = \sqrt{\tau^2 - r^2}$.

contraire, pour g et g_1 , des fonctions paires :

$$g(-\xi) = g(\xi), \quad g_1(-\xi) = g_1(\xi).$$

» IV. *Sources isotropes.* — Cela posé, on forme facilement les intégrales relatives aux sources isotropes :

» (B). Soit

$$\frac{\partial}{\partial r}(rW)_{r=0} = f_1(t)\varepsilon^{-t} \quad (-\infty < t < \infty)$$

avec

$$W = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial t} = 0, \quad \text{pour} \quad t = 0, \quad r > 0.$$

» L'intégrale est

$$W_B = -\frac{\varepsilon^{-t}}{2r} \left[\int_{-\infty}^{t-r} f_1(\tau) I_0(\theta) d\tau + \int_{t+r}^{\infty} f_1(\tau) I_0(\theta) d\tau \right] + V_B,$$

en prenant, dans V_B , $r > 0$,

$$g(r) = g(-r) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} [f_1(\tau) + f_1(-\tau)] I_0(\theta_0) d\tau$$

et

$$g_1(r) = g_1(-r) = -\frac{1}{2} \left\{ f_1(r) + f_1(-r) + r \int_{-\infty}^{\infty} [f_1(\tau) + f_1(-\tau)] \frac{I'_0(\theta_0)}{\theta_0} d\tau \right\}.$$

» (A). Soit

$$rW = f_2(t)\varepsilon^{-t} \quad (-\infty < t < \infty)$$

avec

$$W = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial t} = 0, \quad \text{pour} \quad t = 0, \quad r > 0.$$

» L'intégrale est

$$W_A = \frac{\varepsilon^{-t}}{2r} \left[f_2(t-r) + f_2(t+r) + r \int_{-\infty}^{t-r} f_2(\tau) \frac{I'_0}{\theta_0} d\tau + r \int_{t+r}^{\infty} f_2(\tau) \frac{I'_0}{\theta_0} d\tau \right] + V_A$$

en prenant, dans V_A , $r > 0$,

$$g(r) = -g(-r) = -\frac{1}{2} \left\{ f_2(r) + f_2(-r) + r \int_{-\infty}^{\infty} [f_2(\tau) + f_2(-\tau)] \frac{I'_0}{\theta_0} d\tau \right\}$$

et

$$g_1(r) = -g_1(-r) = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial f_2(+r)}{\partial r} - \frac{\partial f_2(-r)}{\partial r} - r \frac{f_2(r) - f_2(-r)}{2} + r \int_{-\infty}^{\infty} \tau [f_2(\tau) - f_2(-\tau)] \frac{\partial}{\partial \theta_0} \left(\frac{I'_0}{\theta_0} \right) \frac{d\tau}{\theta_0} \right\}.$$

» Les deux intégrales W_A , W_B sont valables pour tout l'espace et pour toute époque, dans l'avenir et dans le passé. Si l'on se contentait de les connaître pour l'avenir, $t > 0$ (ou dans le passé $t < 0$), la fonction f_1 ou f_2 n'étant donnée que pour les valeurs positives (ou négatives) de t , on pourrait choisir la détermination de ces fonctions pour les valeurs négatives (ou positives) de t , de manière à simplifier l'intégrale additionnelle V_A ou V_B . On supprime V_B en prenant f_1 impaire; dans V_A on peut seulement supprimer un des termes g en prenant f_2 impaire, ou g_1 en prenant f_2 paire.

» V. *Doubiets*. — Ces deux intégrales permettent de former les intégrales qui conviennent pour un doublet électrique ou magnétique variable.

$$E_1 = -\frac{\partial^2 W_A}{\partial x \partial z}, \quad E_2 = -\frac{\partial^2 W_A}{\partial y \partial z}, \quad E_3 = \frac{\partial^2 W_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W_A}{\partial y^2},$$

pour un doublet électrique orienté suivant l'axe des z , dont le moment électrique varie suivant une loi connue.

» (E_1 , E_2 , E_3 , composantes de la force électrique).

» Il suffit de remplacer W_A par W_B , si c'est le débit qui est connu.

» Les mêmes expressions conviennent pour la force magnétique en fonction du moment magnétique d'un doublet magnétique.

» Le champ magnétique M_1 , M_2 , M_3 est lié au champ électrique par les équations

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_1}{\partial t^2} + 2 \frac{\partial E_1}{\partial t} &= \Omega \sqrt{\frac{\mu}{K}} \left(\frac{\partial M_3}{\partial y} - \frac{\partial M_2}{\partial z} \right), \\ -\Omega \sqrt{\frac{\mu}{K}} \frac{\partial M_1}{\partial t} &= \frac{\partial E_3}{\partial y} - \frac{\partial E_2}{\partial z}, \end{aligned}$$

avec les unités de temps et de longueur employées dans ces deux communications.

» *Remarque*. — Les sources isotropes du n° IV ne sont pas des sources d'électricité. Une source d'électricité unique et arbitraire qui donnerait une force électrique radiale est incompatible avec les équations de Hertz. La force radiale due à une source unique se réduit nécessairement à la forme $F(r) + \epsilon^{-2t} F_1(r)$ et est nulle, si le champ initial et sa dérivée par rapport au temps sont nuls. S'il y a deux sources, elles doivent être regardées comme formant une chaîne de doublets, qui crée une ligne de discontinuité dans le milieu conducteur.

» En supposant ces doublets synchrones, et de même moment par unité de longueur, on réalisera l'analogie de deux pôles opposés. Mais l'analogie avec les phénomènes d'état permanent n'est pas complète; par suite de

l'induction, la forme de la ligne de jonction ne disparaît pas du résultat, et le phénomène dans le conducteur n'est pas déterminé uniquement par les pôles.

» Si la ligne de doublets s'éloigne à l'infini, il ne reste qu'un pôle à distance finie; mais ce pôle n'est pas isotrope; il faut, pour achever de le définir, donner la forme de la ligne de doublets dont il est l'extrémité.

» VI. *Équation des télégraphistes*. — Les intégrales rW_A , rW_B sont des intégrales convenant à un câble indéfini dans un sens ($r > 0$), avec potentiel ou débit donné en fonction du temps à l'une des extrémités et état neutre pour $t = 0$.

» La discussion et les extensions naturelles de ces résultats, qui ne sauraient trouver place ici, feront l'objet d'une exposition détaillée dans un autre Recueil. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sous-sels de baryum*. Note de M. GUNTZ, présentée par M. Haller.

« Dans une Communication insérée aux *Comptes rendus* ⁽¹⁾, le colonel Caron indique que, si l'on fait réagir le sodium en excès sur le chlorure de calcium, le chlorure est réduit en donnant du calcium qui se dissout dans le sodium et qu'il a pu le retirer par calcination; il ajoute ensuite que dans les mêmes conditions on n'obtient rien avec les chlorures de baryum et de strontium.

» J'ai voulu rechercher les causes de cette différence, et j'ai étudié systématiquement l'action du sodium sur les composés halogénés des métaux de cette famille: voici les résultats de mes expériences sur les combinaisons du baryum.

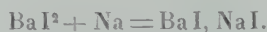
» Pour faire réagir le sodium sur ces substances, j'ai employé un épais creuset en fer, muni d'un couvercle à vis bien ajusté, chauffé au four Perrot à une température déterminée qu'on mesure par une pince thermo-électrique fixée contre la paroi extérieure du creuset.

» L'on chauffait toujours ensemble des poids de substance correspondant à la réaction $BaX^2 + 2Na$, X représentant un des métalloïdes suivants: I, Br, Cl, F.

» En employant par exemple $BaI^2 + 2Na$, j'ai constaté qu'en chauffant à 400° le mélange, le sodium ne réagit pas; il n'en est pas de même à des températures plus élevées comprises entre 800° et 1000°.

(1) *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 440.

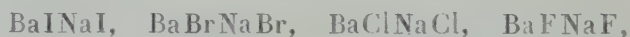
» Lorsqu'on ouvre le creuset on trouve une masse fondue d'un blanc grisâtre, recouverte par le sodium qui n'a pas réagi. L'analyse de la masse cristalline, faite en dosant les trois éléments Ba, I, Na qu'elle renferme, a montré que c'était le composé BaINaI pur, dont la formation s'explique très simplement,



» L'excès de sodium employé forme une couche fondue au-dessus de l'iodure double. Dans mes divers essais, je n'ai pas trouvé de baryum dissous dans le sodium : il semble donc que le sel double soit indécomposable par le sodium en excès dans les conditions de mes expériences.

» J'ai recommencé les opérations avec les bromure, chlorure et fluorure de baryum et dans les mêmes conditions le résultat a été identique ; il s'est formé chaque fois au fond du creuset le sous-sel correspondant pur. Avec le fluorure de baryum cependant il reste toujours un petit excès de BaF^2 :

» On obtient donc ainsi les composés :



qui n'avaient pas encore été obtenus.

» M. Cl. Limb ⁽¹⁾ avait cependant signalé la formation d'un sous-sel de baryum dans l'action de Na sur $\text{BaF}^2 \text{NaF}$, mais sans en déterminer la composition.

» Tous ces sels ont des propriétés semblables : ils décomposent l'eau facilement, sauf le fluorure dont l'action sur l'eau est plus lente, ce qui s'explique par l'insolubilité du fluorure de baryum.

» Lorsqu'on chauffe un de ces sels, le BaClNaCl par exemple, dans le vide vers 700° , il se volatilise du sodium et il reste BaCl^2 :



» Cette expérience me semble importante, car elle explique pourquoi jusqu'ici on a toujours échoué dans les essais de préparation du baryum par l'électrolyse des chlorures doubles de baryum et de sodium.

» Lorsqu'on électrolyse ce mélange fondu, NaCl se décompose le premier ; il se dégage du chlore avec formation de Na, qui, réagissant sur BaCl^2 pour donner le sous-sel BaClNaCl , se diffuse ainsi dans toute la masse ; en arrivant à l'anode, BaCl se transforme de nouveau en BaCl^2 et c'est ce qui explique pourquoi, au bout d'un certain temps d'électrolyse, le courant

(1) CL. LIMB, *Thèse pour le doctorat ès sciences* (Paris, 1895).

puisse passer sans dégagement sensible de chlore. Lorsqu'on emploie BaCl^2 pur, la réaction est la même, il se forme seulement BaCl .

» Dans ces sous-sels, le baryum n'est que faiblement combiné. Ainsi, chauffé avec du mercure, le BaINaI donne de l'amalgame de baryum, et c'est ce qui explique les expériences de S. Kern ⁽¹⁾ qui avait cru obtenir du baryum dans l'action de Na sur BaI^2 .

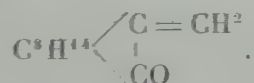
» De même chauffés au rouge dans H ou Az ces sous-sels donnent de l'hydrure et de l'azoture de baryum.

» Avec Zn et Sn ils donnent des alliages de baryum déjà signalés par le colonel Caron. »

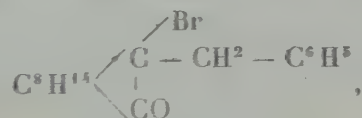
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le méthylmonobromocamphre, le bromométhylcamphre et le méthylène-camphre*. Note de M. J. Minguix, présentée par M. Haller.

» En faisant réagir les aldéhydes aromatiques sur le camphre sodé, M. Haller ⁽²⁾ a obtenu les alcampbres correspondants, composés intéressants tant au point de vue chimique que par leur pouvoir rotatoire très élevé. Il y a quelque temps déjà, M. Haller et moi avons essayé sans succès d'appliquer ce mode de préparation aux alcampbres de la série grasse.

» Par un moyen détourné, je suis arrivé à préparer le premier terme de la série, c'est-à-dire le méthylène-camphre



» On sait que le benzylcamphre, traité par 1^{mol} de brome, donne le benzybromocamphre

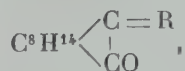


qui, par l'action de la potasse en solution alcoolique, fournit du benzyldène-camphre, identique à celui qu'on obtient par l'action de la benzal-

(1) SERGIUS KERN. *Chemic. News*, t. XXXI, p. 243.

(2) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CXIII.

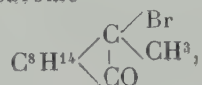
déhyde sur le camphre sodé ⁽¹⁾. D'autre part, j'ai indiqué autrefois ⁽²⁾ un mode de préparation des alcoylcamphres de la série grasse en partant des éthers camphocarboniques substitués. On pouvait donc penser qu'en appliquant à ces alcoylcamphres la réaction ci-dessus, on préparerait de la même façon les composés



dans lesquels R représente un radical alcoyl bivalent acyclique.

» L'expérience a pleinement confirmé cette manière de voir, du moins, pour le moment, en ce qui concerne le méthylène-camphre.

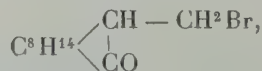
» Le méthylcamphre, en effet, en solution dans le sulfure de carbone, donne, sous l'action du brome, le dérivé monobromé



analogue au benzylbromocamphre, cristallisant très bien dans l'alcool, fondant à 61° et ayant pour pouvoir rotatoire en dissolution alcoolique $\alpha_D = +176^\circ, 8$. Il appartient au système orthorhombique, l'angle du prisme est de 105°30' et la relation axiale 0,76042 — 1 — 0,4921. Les faces observées sont *m*, *a*¹, *e*¹.

» Réduit au moyen de la poudre de zinc et de l'alcool, ce dérivé bromé redonne le méthylcamphre dont on est parti. Si l'on fait bouillir ce corps avec de la potasse en solution alcoolique, il perd très facilement de l'acide bromhydrique en donnant un liquide passant à 218° à la pression ordinaire. Celui-ci, refroidi, se prend en masse, on essore rapidement; il reste alors un solide à forte odeur camphrée, rappelant celle du méthylcamphre, et fondant vers 30°-35°. C'est le méthylène-camphre. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool est $\alpha_D = +127^\circ, 5$, tandis que le pouvoir rotatoire du dérivé saturé correspondant, le méthylcamphre, est seulement de $+27^\circ 65'$.

» Ici encore, l'exaltation du pouvoir rotatoire, due à la double liaison, est manifeste. Ce corps, mis en solution dans l'alcool, réagit sur le sel de Crismer et fournit un composé azoté visqueux qui est probablement l'oxime correspondante. Oxydé en solution cétonique par le permanganate de potassium, il fournit de l'acide camphorique. Il fixe de l'acide bromhydrique avec la plus grande facilité, il suffit pour cela de le mettre en contact pendant quelques heures avec une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique. On obtient de la sorte un composé bromé, le bromométhylcamphre



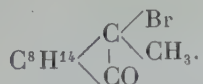
analogue au bromobenzylcamphre ⁽³⁾.

⁽¹⁾ A. HALLER et MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 69.

⁽²⁾ J. MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 120.

⁽³⁾ A. HALLER et J. MINGUIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 69.

» Celui-ci a des propriétés physiques et cristallographiques très voisines de celles de son isomère



Il fond à 65°. Il a pour pouvoir rotatoire dans l'alcool $\alpha_D = +150^\circ, 5$. Cristallisé au sein de l'alcool, il se présente sous la forme de prismes orthorhombiques de $105^\circ 30'$, possédant les faces m , a_1 , e_1 , et ayant pour relation axiale

$$0,76042 - 1 - 0,73996.$$

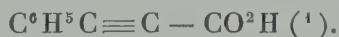
» Un mélange à parties égales de ces deux dérivés bromés fond à $38^\circ\text{--}40^\circ$, ce qui montre bien leur non-identité. Enfin ce dernier composé, réduit par la poudre de zinc et l'alcool, donne aussi du camphre méthylé.

» Nous espérons faire connaître bientôt les résultats concernant la préparation des homologues supérieurs du méthylène-camphre. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydratation des acides acétyléniques. Nouvelle méthode de synthèse des acides et des éthers β -cétoniques non-substitués.*

Note de MM. CH. MOURET et R. DELANGE, présentée par M. H. Moissan.

« Un procédé classique de synthèse des acétones répondant à la formule générale $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{R}'$ consiste à fixer les éléments de l'eau sur les hydrocarbures acétyléniques $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}'$. Nous nous sommes proposé d'appliquer cette réaction aux acides possédant à côté du carboxyle une fonction acétylénique $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$, en vue de les convertir en acides cétoniques $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ ou $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$, ce qui n'avait encore été fait que pour l'acide phénylpropiolique



» La méthode d'hydratation par l'intermédiaire de l'acide sulfurique (Friedel et Balsohn, Béhal) ou des sels mercuriques (Kutscherow) ne nous a donné que de médiocres résultats. Quant à la fixation directe d'eau à température élevée sur la fonction acétylénique (Desgrez), nous ne pouvions songer à la tenter, attendu que les acides acétyléniques et les acides α ou β -cétoniques se dédoublent par la chaleur en anhydride carbonique, d'une part, et, de l'autre, en un carbure acétylénique, une acétone, ou un aldéhyde.

(¹) BAEYER, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XV, p. 2705.

» Nous avons résolu le problème, d'une façon satisfaisante, en mettant en œuvre les alcalis caustiques. Disons de suite que l'oxygène de l'eau se fixe toujours sur les acides acétyléniques en position β par rapport au carboxyle; en sorte que la réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse des acides β -cétoniques non-substitués $R - CO - CH^2 - CO^2H$ (1),

» 1. On opère à l'ébullition, et l'on emploie, pour 1^{mol} d'acide acétylénique, 3^{mol} de potasse caustique en solution dans 10 parties environ d'alcool à 95°. La température de chauffe varie, suivant les cas, de 8 à 24 heures. Après refroidissement, on étend d'eau la liqueur, on l'agite avec de l'éther, qui enlève une petite quantité d'acétone $R - CO - CH^3$ formée dans la réaction, et la solution alcaline, refroidie vers 0°, est additionnée peu à peu, jusqu'à léger excès, d'acide sulfurique dilué et froid. On extrait à l'éther l'acide mis en liberté, on agite la liqueur étherée avec une solution aqueuse concentrée et préalablement refroidie de chlorure de calcium, afin d'éliminer l'alcool qu'elle contient, on la sèche sur le chlorure de calcium desséché, et l'on évapore l'éther dans le vide à froid. Le résidu ainsi obtenu, qui est tantôt solide, tantôt liquide, et quelquefois formé d'une bouillie cristalline, constitue l'acide β -cétonique, facile à reconnaître par la coloration rouge qu'il donne immédiatement avec les solutions étendues de chlorure ferrique. Cet acide est d'ailleurs plus ou moins pur, le degré de pureté dépendant de son aptitude plus ou moins grande à se dédoubler en acétone et anhydride carbonique, d'après l'équation bien connue :



» Malgré l'instabilité de l'acide, on réussit cependant à l'éthérifier, soit en saturant à 0° de gaz chlorhydrique sa solution dans l'alcool correspondant, ou mieux en abandonnant à basse température, pendant quelques jours, la même solution additionnée d'acide sulfurique. Quelques précautions que l'on prenne, d'ailleurs, on n'évite jamais complètement le dédoublement de l'acide.

» Nous avons préparé ainsi une série d'acides β -cétoniques, dont plusieurs sont nouveaux. Ils ont été caractérisés à l'état d'éthers ou autres dérivés simples. Voici ces acides :

» *Acide butyrylacétique* $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO - CH^2 - CO^2H$. — L'éther éthylique distille à 94°-96° sous 15^{mm} [M. Bongert (2), d'une part, et M. Blaise (3), de l'autre, l'ont déjà obtenu par des méthodes toutes différentes]; son dérivé cuprique fond à 125°-126°.

» *Acide isobutyrylacétique* $(CH^3)^2CH - CO - CH^2 - CO^2H$. — L'éther éthylique distille à 76°-78° sous 10^{mm}, et à 86°-87° sous 15^{mm} [M. Bouveault (4) l'a déjà obtenu

(1) Les acides acétyléniques que nous avons soumis à l'hydratation ont été décrits dans une Note antérieure (CH. MOUREU et R. DELANGE, *Comptes rendus*, 2 mars 1903).

(2) Thèse de la Faculté des Sciences de Nancy (1901), p. 78.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 979.

(4) *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 45.

dans le dédoublement de l'isobutyrylacétylacétate d'éthyle par les alcalis]; $D_0 = 1,002$; le composé cuprique cristallise dans l'alcool à 95° en gros prismes blancs, solubles dans le chloroforme, qui s'altèrent sous l'action de la chaleur, sans présenter un point de fusion net.

» *Acide caproylacétique* $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^4 - \text{CO} - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$. — Déjà décrit par nous ⁽¹⁾. L'amyldipyrzalone $\text{C}^5\text{H}^{11}(\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^2\text{O})$, récemment préparée par M. Bouveault, prend naissance dans l'action de l'hydrate d'hydrazine sur ses éthers; elle cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 195° .

» *Acide heptylacétique* $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CO} - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$. — L'éther méthylique distille à $132^\circ, 5 - 134^\circ$ sous 19^{mm} ; $D_0 = 0,982$; le composé cuprique de cet éther fond à $98^\circ - 99^\circ$. L'éther éthylique bout à $132^\circ - 133^\circ$ sous 13^{mm} , et à $125^\circ - 127^\circ$ sous 16^{mm} ; $D_0 = 0,9659$; le dérivé cuprique fond à 86° . L'hexyldipyrzalone $\text{C}^6\text{H}^{13}(\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^2\text{O})$ fond à 197° .

» *Acide décanoylacétique* $\text{C}^9\text{H}^{19} - \text{CO} - \text{CH}^3 - \text{CO}^2\text{H}$. — L'éther éthylique distille à $164^\circ - 165^\circ$ sous 13^{mm} ; $D_0 = 0,9414$; le composé cuprique fond à $108^\circ - 109^\circ$.

» *Acide méthyl-7 octène-6 one-3 oïque-1* :



Acide β -cétonique à fonction éthylénique, dérivant de la méthylhepténone naturelle. L'éther éthylique distille à $127^\circ - 130^\circ$ sous 14^{mm} .

» 2. Quant à l'acétone $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^3$ qui prend naissance en petite quantité dans l'action de l'alcali sur l'acide acétylénique (voir plus haut), elle se forme évidemment d'après les équations suivantes :



» Si l'on substitue la potasse aqueuse à la potasse alcoolique, la proportion d'acétone est très abondante, et l'on ne trouve, en général, que des traces d'acide β -cétonique.

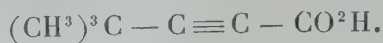
» L'acétone formée a toujours été isolée des produits de la réaction soit en nature, soit à l'état d'oxime ou de semi-carbazone. L'oxime de la méthylhexylcétone, composé qui n'avait pas encore été décrit, distille à $116^\circ, 5$ sous 15^{mm} , $D_0 = 0,8886$; la semi-carbazone correspondante, corps également nouveau, fond à 121° .

» Les faits qui précèdent mettent en évidence la sensibilité des acides acétyléniques à l'égard des alcalis caustiques; ils interdisent d'une manière absolue l'emploi d'un excès de réactif pour la saponification des éthers d'acides acétyléniques. Il sera même prudent, quand on voudra effectuer cette saponification, de faire réagir par fractions la quantité théorique d'alcali.

» Nous avons cependant rencontré un acide acétylénique entièrement

(¹) *Comptes rendus*, 6 mai 1901.

inattaquable par les alcalis ; c'est l'acide triméthyl-tétrolique



Qu'on le traite à chaud par un excès de potasse alcoolique ou de potasse aqueuse, il demeure intact après l'opération. Une explication rationnelle de cette exception sera donnée ultérieurement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du trichlorure de phosphore sur le glycol.*

Note de M. P. CARRÉ, présentée par M. H. Moissan.

« Le trichlorure de phosphore réagit sur le glycol avec un vif dégagement d'acide chlorhydrique. La quantité d'acide chlorhydrique éliminée est comprise entre 1^{mol} et 2^{mol} et est d'autant plus grande que la réaction est faite à plus basse température. On peut éviter un brusque échauffement en diluant le trichlorure de phosphore au moyen d'éther anhydre.

» A 31^g de glycol on ajoute 100^g d'éther parfaitement sec, et l'on verse peu à peu en agitant (car le glycol est très peu soluble dans l'éther), 69^g de trichlorure de phosphore. La majeure partie du produit de la réaction est soluble dans l'éther. Il reste une faible portion insoluble (8^g).

» 1. *Étude de la partie soluble dans l'éther.* — L'éther est chassé par distillation et le produit maintenu dans le vide vers 40°-50° afin d'éliminer complètement l'acide chlorhydrique pouvant rester en dissolution. Le résidu ne peut être distillé (même dans le vide) sans décomposition partielle avec formation abondante d'oxyde rouge de phosphore. Cependant l'analyse du produit brut obtenu permet de voir que celui-ci correspond à la composition $\text{P}^2(\text{OCH}^2)^4\text{Cl}^2$.

» La cryoscopie de la solution benzénique a donné pour le poids moléculaire le nombre 244, alors que le composé ci-dessus exige 253.

» Cette substance ne m'a donné de bons chiffres à l'analyse que préparée avec la solution étherée de trichlorure de phosphore. Le produit obtenu en versant directement le trichlorure sur le glycol et séparé ensuite au moyen de l'éther fournit à l'analyse des chiffres de chlore trop élevés. Par distillation fractionnée dans le vide on peut en séparer une très petite quantité d'un corps renfermant 58,3 pour 100 de chlore, probablement le composé $\text{P} \cdot \text{Cl}^2 \cdot \text{OCH}^2 - \text{CH}^2\text{Cl}$ ⁽¹⁾ (Théorie : 58,67 pour 100).

» Le corps $\text{P}^2(\text{OCH}^2)^4\text{Cl}^2$ est décomposé par l'eau avec mise en liberté de 2^{mol} d'acide chlorhydrique. 4^g,28 traités par l'eau ont été titrés alcalimétriquement, on a retrouvé au virage à l'hélianthine et à la phthaléine 4^g,25 du produit

(¹) Ce composé se forme ici en très petite quantité, je compte revenir sur son étude en le préparant par réaction du trichlorure de phosphore sur la chlorhydrine du glycol.

$P^2(OCH^2)^4Cl^2$ considéré comme quatre fois acide. Il en résulte que l'éther phosphoreux formé est diacide à l'hélianthine et à la phtaléine.

» Afin de déterminer sa composition j'ai voulu préparer le sel de calcium correspondant.

» A cet effet, le produit chloré est décomposé par l'eau en évitant toute élévation de température, et saturé au carbonate de chaux et à la chaux, à la phtaléine. La solution aqueuse est évaporée à froid dans le vide, précipitée par l'alcool et le précipité séché à 100° dans le vide. Sa composition répond à la formule : $P^2(OCH^2)^4O^2Ca$.

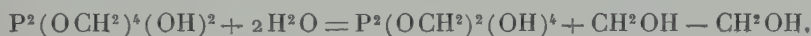
» Mais dans la majeure partie des cas la solution aqueuse très concentrée laisse déposer spontanément un produit d'aspect cristallin de composition différente ; l'analyse conduit à la formule : $P^2(OCH^2)^2(OH)^2O^2Ca$.

» Lors des nombreuses préparations effectuées il m'est arrivé très souvent, soit par suite d'un léger échauffement, soit par suite de l'instabilité de l'éther correspondant au premier de ces sels, d'obtenir seulement le composé $P^2(OCH^2)^2(OH)^2O^2Ca$. Ce dernier peut être considéré comme dérivant du précédent par élimination de 1^{mol} de glycol sous l'influence de l'eau.

» Il en résulte que l'action de l'eau sur le corps $P^2(OCH^2)^4Cl^2$ donne tout d'abord lieu à la réaction :



et que l'éther phosphoreux ainsi formé est très instable et perd très facilement 1^{mol} de glycol en liqueur aqueuse



» Ces éthers sont tous deux diacides à l'hélianthine et à la phtaléine.

» 2. *Étude de la partie insoluble dans l'éther.* — La portion insoluble est lavée avec de l'éther anhydre afin d'éliminer complètement le produit précédent et l'acide chlorhydrique. Le dosage du chlore avant et après saponification donne des chiffres variant du simple au double. De plus, le produit étant saponifié par l'eau bouillante, l'acide phosphoreux mis en liberté, saturé par un alcali et le mélange évaporé à sec, on peut en extraire par l'alcool la chlorhydrine du glycol $CH^2OH - CH^2Cl$. Le titrage alcalimétrique permet en outre de déceler la présence d'acide phosphoreux libre. En me mettant à l'abri de toute trace d'humidité lors de la préparation j'ai toujours trouvé de l'acide phosphoreux libre dans cette partie insoluble dans l'éther.

» Le produit brut est décomposé par l'eau pour donner un éther phosphoreux de la chlorhydrine du glycol ainsi que le prouve l'obtention du sel de baryum correspondant. Ce sel n'est pas précipité de sa solution aqueuse par l'alcool à 95°, mais peut l'être par l'acétone (c'est pourquoi je n'ai pas préparé le sel de calcium, car l'acétone précipite en même temps du chlorure de calcium tandis que le chlorure de baryum peut être éliminé au préalable, en majeure partie par l'alcool et totalement au moyen du sulfate d'argent). Le sel obtenu a pour composition $(P.O.CH^2 - CH^2Cl.OH.O)^2Ba$.

» L'acide correspondant provient vraisemblablement de la décomposition par l'eau du produit $P.Cl.OH.OCH^2 - CH^2Cl$, puisque nous avons vu plus haut que l'action de l'eau fournissait une quantité d'acide chlorhydrique renfermant précisément la moitié du chlore total.

» En résumé, l'action du trichlorure de phosphore sur le glycol donne naissance, en majeure partie (70 à 75 pour 100) au produit $P^2(OCH^2)^4Cl^2$. Le trichlorure (ou l'acide chlorhydrique dégagé) agit aussi comme chlorurant pour former la chlorhydrine du glycol qui, entrant elle-même en réaction, peut fournir les composés



ce dernier composé étant insoluble dans l'éther anhydre tandis que les deux autres s'y dissolvent. Il se forme en même temps une petite quantité d'acide phosphoreux.

» Ces produits sont décomposés par l'eau avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. Le premier donne tout d'abord un éther phosphoreux $P^2(OCH^2)^4(OH)^2$, très instable, perdant très facilement 1^{mol} de glycol sous l'influence de l'eau pour donner l'éther $P^2(OCH^2)^2(OH)^4$. Ces deux éthers se comportent comme diacides à l'hélianthine et à la phthaléine.

» Le dernier fournit l'éther phosphoreux de la chlorhydrine du glycol, monoacide à l'hélianthine et à la phthaléine.

» Ces composés sont saponifiés lentement par l'eau froide, et rapidement par l'eau bouillante; aussi je n'ai pu réussir à les isoler à l'état de pureté par décomposition de leurs sels au moyen d'un acide. »

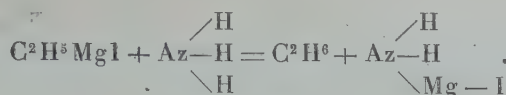
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action des combinaisons organo-magnésiennes mixtes sur les corps à fonctions azotées.* Note de M. **LOUIS MEUNIER**, présentée par M. H. Moissan.

« Les combinaisons organo-magnésiennes mixtes décrites par Grignard ⁽¹⁾ réagissent sur l'ammoniaque et les groupements aminés primaires et secondaires, en leur empruntant un atome d'hydrogène pour régénérer le carbure correspondant à l'organo-magnésien, et en substituant à sa place le radical MgX monovalent (X désignant un élément halogène).

» 1° *Action sur l'ammoniaque.* — Si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac sec à la surface d'une solution étherée d'éthyl iodure de magnésium, on constate que le gaz est immédiatement absorbé en déterminant la formation d'une pellicule blanche, qui se dissout au début de l'opération, mais qui ne tarde pas à se déposer au fond du ballon dans lequel on opère; en même temps il se dégage de l'éthane.

(1) *Thèse de doctorat, Lyon, 1901.*

» La réaction peut s'exprimer par la relation :



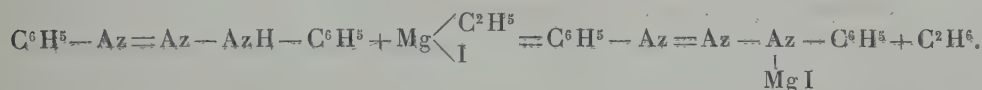
» 2° *Action sur l'aniline.* — On fait tomber goutte à goutte une solution étherée d'aniline (1^{mol}) dans une solution étherée d'éthyl iodure de magnésium (1^{mol}); chaque goutte, en tombant, produit une réaction violente et détermine la formation d'un précipité blanc qui se redissout; en outre, il se dégage de l'éthane. La solution étherée abandonne de belles aiguilles légèrement teintées, excessivement altérables au contact de l'air humide, décomposables par l'eau et l'alcool en régénérant l'aniline.

» La marche de la réaction n'est pas douteuse, car, si l'on remplace l'aniline par la monométhylaniline, il y a encore formation d'éthane; tandis qu'avec la diméthylaniline, l'éthyl iodure ne réagit pas.

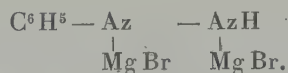
» On peut donc écrire l'équation



» 3° *Action sur le diazoamidobenzène.* — L'action d'une solution étherée de diazoamidobenzène sur une solution étherée d'éthyl iodure de magnésium donne également dégagement d'éthane, et il se forme de beaux cristaux de couleur jaune brun décomposables par l'eau ou par l'alcool en régénérant le diazoamidobenzène :



» 4° *Action sur la phénylhydrazine.* — La phénylhydrazine en solution étherée donne avec l'éthylbromure de magnésium une combinaison insoluble dans l'éther. On constate que 2^{mol} d'éthylbromure peuvent réagir sur 1^{mol} de phénylhydrazine. La combinaison répond donc à la formule



» *Remarques.* — I. L'analyse des combinaisons obtenues comme nous venons de le dire est très pénible en raison de leur altérabilité à l'air humide; en outre, il est presque impossible d'éliminer complètement l'éther de cristallisation qu'elles retiennent sans les décomposer.

» II. Les combinaisons précédemment décrites peuvent s'obtenir par action directe de l'aniline, de la phénylhydrazine, etc. sur le bromure ou l'iodure d'éthyle, en présence du magnésium, et au sein de l'éther anhydre; on obtient ainsi très facilement de l'éthane. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides pyrogallol-sulfoniques.*

Note de M. MARCEL DELAGE, présentée par M. A. Ditte.

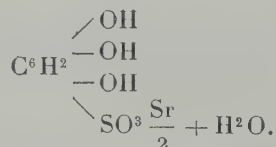
« Dans des Communications précédentes ⁽¹⁾, nous avons décrit les deux acides pyrogallol-sulfoniques et leurs principaux sels, particulièrement les sels de baryum et de calcium.

» Nous décrirons ici les sels de strontium, dont la connaissance nous sera utile ultérieurement.

» 1° *Pyrogallol-monosulfonate de strontium*. — On prépare l'acide pyrogallol-monosulfonique comme il est dit dans une Note précédente ⁽²⁾. On le dissout dans l'eau et l'on sature à froid, jusqu'à cessation de l'effervescence, par un léger excès de carbonate de strontium pur. On filtre rapidement à la trompe, on lave le précipité avec un peu d'eau froide et l'on concentre aussitôt le liquide clair au bain-marie, jusqu'à formation de croûtes cristallines sur les bords du ballon. On laisse refroidir complètement, et la masse pâteuse, formée de fins cristaux, est essorée à la trompe et lavée avec quelques gouttes d'eau.

» Le sel se présente sous forme de petits cristaux blancs, très solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, même étendu.

» A l'état humide, leur surface se colore très rapidement en bleu au contact de l'air. L'eau mère, colorée en vert ou en bleu, peut fournir une nouvelle cristallisation. Les cristaux séchés à l'air sont stables et contiennent 1^{mol} d'eau de cristallisation. Ils correspondent à la formule



» 2° *Pyrogalloldisulfonate de strontium*. — On prépare, comme il est dit dans une Note précédente ⁽³⁾, l'acide pyrogalloldisulfonique. On le dissout dans l'eau et l'on sature à froid par le carbonate de strontium pur jusqu'à cessation de l'effervescence. On filtre rapidement à la trompe et l'on évapore aussitôt dans le vide au bain-marie. Il importe d'opérer aussi rapidement que possible, car la solution se colore très vite en rose, puis en vert et enfin en bleu. On pousse l'évaporation jusqu'à l'apparition de cristaux et on laisse refroidir complètement. La masse pâteuse, formée de petits cristaux chatoyants, est essorée à la trompe, puis lavée avec quelques gouttes

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 450; t. CXXXII, p. 421; t. CXXXIII, p. 297.

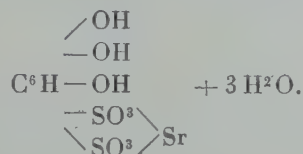
⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 450.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 421.

d'eau. Les cristaux sont séchés très rapidement, car leur surface se colore au contact de l'air en bleu, avec plus d'intensité encore que le dérivé monosulfonique. Les eaux mères colorées en bleu peuvent fournir une nouvelle cristallisation.

» Le pyrogalloldisulfonate de strontium forme une masse cristalline blanche, assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool même étendu, qui précipite le sel de sa solution aqueuse.

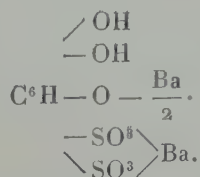
» Séchés à l'air, ils contiennent trois molécules d'eau de cristallisation



» D'une façon générale, il est préférable, pour obtenir à l'état de pureté les sels alcalins ou alcalino-terreux des acides pyrogallolsulfoniques, de les préparer au moyen de produits très purs, à l'abri des poussières ferrugineuses, et d'opérer très rapidement pour isoler le sel provenant de la première cristallisation troublée, plutôt que les faire recristalliser plusieurs fois, ce qui oblige à chauffer et manier longtemps leurs solutions au contact de l'air.

» Le dosage du soufre dans les composés à base de strontiane s'effectue par le procédé décrit dans une Note précédente, en oxydant le composé sec par l'acide nitrique concentré ; mais ici, une partie du soufre est pesée à l'état de SO^4Sr , et le reste à l'état de SO^4Ba après précipitation des eaux mères filtrées de SO^4Sr , par BaCl^2 .

» Quand on prépare l'acide pyrogalloldisulfonique par les procédés habituels, puis qu'on sature la solution aqueuse par le carbonate de baryum pur, en opérant dans certaines conditions, telles que la saturation du bain tiède et principalement la saturation à fond de la solution, par broyage du carbonate de baryum en présence du liquide, on observe la formation d'un composé nouveau. En effet, dès qu'on porte à l'ébullition, ou seulement à la température du bain-marie le liquide filtré, clair, il se précipite une quantité plus ou moins grande d'un composé pulvérulent, d'un blanc sale, insoluble dans l'eau, complètement soluble dans les acides, en un liquide jaune et répondant à la formule



» C'est donc du pyrogalloldisulfonate de baryum, dans lequel une fonction phénolique a été saturée par la baryte.

» Les eaux mères claires laissent cristalliser par évaporation du pyrogalloldisulfonate de baryum pur.

» Rappelons que nous avons signalé dans une précédente Note ⁽¹⁾, un composé analogue résultant de la saturation par la chaux, d'une fonction phénolique du pyrogallol-monosulfonate de calcium. D'autres composés de ce genre doivent vraisemblablement exister pour les autres sels alcalino-terreux. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Généralités sur les ferments solubles qui déterminent l'hydrolyse des polysaccharides.* Note de M. **EM. BOURQUELOT.**

« Depuis quelque temps, des tentatives ont été faites de divers côtés pour préciser les relations qui existent entre les ferments solubles hydrolysants et les composés sur lesquels ils exercent leur action. Jusqu'ici, ces tentatives ont assez peu réussi, parce que, pour beaucoup de composés hydrolysables, les albuminoïdes par exemple, la constitution chimique n'est pas connue et que, pour les autres, les polysaccharides en particulier, les généralisateurs avaient trop peu de faits bien observés à leur disposition.

» Il semble cependant, en ce qui concerne l'hydrolyse fermentaire de ces derniers, et sans sortir du domaine expérimental, que quelques propositions générales peuvent être énoncées, tout au moins à titre provisoire, ne fût-ce que pour essayer de mettre un peu d'ordre dans une question que les travaux récents paraissent rendre de plus en plus complexe.

» Dans ce qui suit, je m'en tiendrai uniquement aux dérivés hydrolysables du glucose droit (dextrose) dont l'hydrolyse fermentaire a été observée.

» 1° On sait que le glucose peut se combiner à lui-même avec élimination d'eau, pour donner naissance à plusieurs composés isomériques différents, que l'on considère comme des éthers oxydes. Des faits connus, découle cette première donnée générale : *Pour hydrolyser ces combinaisons, de façon à revenir aux deux molécules de glucose, il faut autant de ferments différents qu'il y a de combinaisons* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 450.

⁽²⁾ La nécessité d'un ferment particulier pour obtenir l'hydrolyse de chacun de ces quatre hexobioses a été établie dans des recherches que j'ai publiées, soit seul (maltase et tréhalase), soit en collaboration avec M. Hérissé (gentiobiase et touranase).

» Ainsi : le maltose est hydrolysé par la *maltase*.

» Le tréhalose est hydrolysé par la *tréhalase*.

» Le gentiobiose est hydrolysé par la *gentiobiase*.

» Le tourahose est hydrolysé par la *touranase*.

» Cela se conçoit d'ailleurs aisément. Dès l'instant où un composé donne lieu, en se combinant à lui-même, à plusieurs combinaisons, le mode de liaison est forcément différent pour chaque combinaison, cela en dehors de toute hypothèse. Et, par conséquent, étant donné ce que nous savons de l'individualité des ferments solubles, il paraît tout naturel que des agents différents de dédoublement soient nécessaires.

» 2° Le glucose peut également se combiner de la même façon, en formant des éthers-oxydes, avec un autre hexose, tel que le lévulose ou le galactose. *Pour hydrolyser chacun de ces éthers, il faut aussi un ferment particulier.*

» Ainsi : le saccharose est hydrolysé par l'*invertine*.

» Le lactose est hydrolysé par la *lactase*.

» Le mélibiose est hydrolysé par la *mélibiase*.

» 3° Les éthers dont il vient d'être question, et qui sont des *hexobioses*, peuvent, à leur tour, se combiner à 1^{mol} de glucose ou de tout autre hexose de façon à former des *hexotriosos*. On conçoit que les mêmes ferments, qui les dédoublaient lorsqu'ils étaient libres, puissent les dédoubler encore dans ces nouvelles combinaisons; mais ils les dédoubleront par fixation d'une seule molécule d'eau et par séparation d'une seule des deux molécules de l'hexobiose, l'autre molécule restant combinée avec la troisième.

» Voici le sucre de canne, que l'invertine hydrolyse en lévulose et glucose; dans les hexotriosos qui en dérivent, le *gentianose*, par exemple, l'invertine décroche 1^{mol} de lévulose, laissant les deux autres molécules sous forme d'hexobiose.

» Pour qu'il y ait hydrolyse complète, il faut faire intervenir un deuxième ferment, qui est un des ferments déjà prévus des hexobioses. Dans le cas du gentianose, ce ferment est la gentiobiase. On peut donc dire, en quelque sorte, que dans le gentianose l'une des molécules de glucose est unie d'une part avec le lévulose comme elle l'est dans le sucre de canne et, d'autre part, avec l'autre molécule de glucose comme elle l'est dans le gentiobiose.

» 4° En partant maintenant des hexotriosos, on peut faire des combinaisons plus complexes : des *hexotétrosos*, ou, plus généralement, des *polysaccharides de plus en plus condensés*. On doit raisonner à l'égard des ferments qui hydrolysent ces polysaccharides comme on vient de le faire à l'égard des hexotriosos. *Il faudra, pour en déterminer l'hydrolyse complète, autant de ferments moins un que le polysaccharide renferme de molécules d'hexoses.* Il n'est pas impossible cependant qu'un même ferment intervienne plusieurs fois; ce sera dans le cas où le polysaccharide renfermera plusieurs groupes d'un même hexobiose (maltose, par exemple). Mais la notion n'en doit pas moins être considérée comme générale. On peut d'ailleurs la modifier en disant *qu'il devra s'effectuer autant d'actes fermentaires que le composé renferme de molécules d'hexoses moins une.*

» 5° Dans l'hydrolyse des hexotriosos et des polysaccharides plus condensés, apparaît une autre notion importante, que l'on peut énoncer ainsi : *dans l'hydrolyse d'un polysaccharide les ferments doivent agir successivement et dans un ordre déterminé.* S'il s'agit d'un composé insoluble, on conçoit que le premier acte fermentaire

taire doit être celui qui provoque la liquéfaction de ce composé. Mais, même pour les composés solubles, les ferments doivent agir successivement. C'est du moins ce que nous avons constaté, M. Hérissé et moi, pour le gentianose. Si l'on fait agir l'invertine d'abord, puis la gentiobiase, on a l'hydrolyse intégrale, tandis que si l'on commence par la gentiobiase, on n'observe aucune action, ou seulement une action insignifiante.

» En résumé, les considérations qui précèdent nous conduisent d'abord à cette conclusion, sur laquelle j'ai déjà attiré depuis longtemps l'attention, que le nombre des agents que nous appelons *ferments solubles* ou *enzymes* est plus grand qu'on ne le pense généralement. En outre, elles nous font entrevoir que l'intervention des enzymes dans les phénomènes naturels d'hydrolyse est soumise à des lois relativement simples, que de nouvelles recherches permettront sans doute de préciser davantage. »

CHIMIE ANIMALE. — *Existence de la glycérine dans le sang normal.*

Note de M. MAURICE NICLOUX, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans une Note récente ⁽¹⁾, j'ai fait connaître la méthode qui permet de séparer et de doser la glycérine ajoutée en quantité connue à un volume déterminé de sang. Antérieurement ⁽²⁾, j'avais indiqué comment il est possible sur quelques milligrammes de glycérine de déterminer grâce à l'oxydation régulière de cette substance en acide carbonique et en eau par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, à la fois l'oxygène nécessaire à l'oxydation et l'acide carbonique produit, véritable analyse organique dont les expériences de contrôle ont démontré la parfaite exactitude. Elle permettra en outre, dans le cas d'une substance réduisant le bichromate, l'identification possible ou impossible avec la glycérine.

» En possession de ces deux méthodes, j'ai pu entreprendre l'étude de la question de savoir si la glycérine existe dans le sang à l'état normal.

» En opérant sur 10^{cm³} ou 20^{cm³} suivant la technique précédemment décrite, j'ai été amené à constater la présence d'un corps susceptible de réduire le bichromate, mais en quantité si petite que, malgré toute la délicatesse du procédé de dosage, on ne peut en déterminer la proportion.

» Pour résoudre la question, il était donc de toute nécessité d'effectuer le traitement de quantités relativement grandes de sang, afin qu'après

(1) MAURICE NICLOUX, *Comptes rendus*, 2 mars 1903.

(2) MAURICE NICLOUX, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 245.

séparation on pût réunir suffisamment de substance pour effectuer le dosage et l'analyse. Il était en outre du plus grand intérêt de s'assurer à nouveau de l'exactitude de la méthode de dosage pour des quantités de glycérine artificiellement introduites, plus faibles que 0,05 pour 100, limite inférieure donnée dans mon dernier travail.

» Voici brièvement comment nous avons opéré :

» On recueille par l'artère carotide d'un chien de 13^{kg}, à jeun depuis 40 heures, 370^{cm³} de sang (rendu incoagulable par l'addition d'oxalate de potasse suivant la méthode d'Arthus), on en fait immédiatement deux parties :

» A l'une (a) du volume de 120^{cm³} on ajoute 5^{mg},9 de glycérine. Cette première partie est destinée à la vérification de la méthode de dosage.

» L'autre (b), du volume de 250^{cm³}, est destinée à la détermination même de la substance réductrice contenue dans le sang.

» *Traitement de (a).* — Précipitation des matières albuminoïdes sinon en totalité, du moins pour la plus grande partie par l'eau bouillante (dix fois le volume du sang) acidifiée par l'acide acétique (le quart du volume du sang d'acide acétique à 1 pour 100 en poids d'acide cristallisable). On filtre après avoir noté le poids total et le poids du filtrat (¹). Le liquide clair, légèrement jaunâtre sous une très grande épaisseur, est divisé en six parties. A chacune de ces parties correspondent la distillation dans le vide (assez délicate, car le liquide est toujours légèrement mousseux), l'évaporation à sec et l'entraînement par la vapeur d'eau.

» Les liquides d'entraînement réunis ont un volume total de 1860^{cm³}, on concentre dans un ballon jusqu'à 60^{cm³} et, pour éliminer toute trace de matières étrangères, particulièrement d'albuminoïdes, on fait une nouvelle distillation dans le vide, cette fois très aisée, une nouvelle évaporation à sec et un nouvel entraînement par la vapeur d'eau. On concentre le liquide d'entraînement, on effectue le dosage. On trouve tous calculs faits :

Substance réductrice comptée en glycérine... 8^{mg}, 3

» *Traitement de (b).* — On le conduit comme précédemment.

» Douze opérations successives de distillation et d'entraînement sont nécessaires. Le volume total du liquide entraîné est de 3635^{cm³}. On concentre dans un ballon jusqu'à 65^{cm³}. Ce dernier liquide est distillé et évaporé à sec dans le vide, et soumis de nouveau à l'entraînement par la vapeur d'eau. On concentre le liquide d'entraînement, on en prélève une partie pour le dosage et l'on trouve, tous calculs faits, pour les 250^{cm³} de sang :

Substance réductrice, comptée en glycérine.....	4 ^{mg} , 76
Soit pour 100 ^{cm³} de sang	1 ^{mg} , 9

(¹) On admet que la glycérine se répartit d'une façon homogène dans les deux parties : précipité très humide et liquide filtré. Les expériences de contrôle publiées dans la Note précédente légitiment parfaitement ce mode opératoire très simple.

» Ces résultats montrent d'abord que les 5^{mg},9 de glycérine ajoutés aux 120^{cm³} de sang se sont, malgré la longue série de manipulations, intégralement retrouvés. Ce fait était naturellement indispensable à établir. En effet, si 100^{cm³} de sang apportent avec eux 1^{mg},9 d'une substance réductrice, 120^{cm³} apporteront 2^{mg},28. Si l'on ajoute les 5^{mg},9 artificiellement introduits, on trouve 8^{mg},18; or l'expérience a donné 8^{mg},3.

» Il reste à vérifier que le corps réducteur contenu dans le sang normal est bien la glycérine.

» Le rapport de la quantité de bichromate à la quantité de substance réductrice a été déterminé par le dosage. On effectue l'oxydation par le bichromate et l'acide sulfurique, suivant la technique décrite⁽¹⁾, 2^{mg},71 de la substance contenue dans le sang normal, comptée en glycérine, on trouve CO², produit: 2^{cm³}, dont le poids est, pour H = 775, t = 17°, 5 : 3^{mg},76.

» Le calcul indique que théoriquement 2^{mg},71 de glycérine donnent 3^{mg},88 d'acide carbonique; on a trouvé 3^{mg},76. C'est l'identité, aux erreurs d'expérience près. Le corps dosé est donc bien de la glycérine.

» Je n'entrerais pas dans le détail d'une expérience identique sur le sang du lapin; elle a abouti à une détermination de la quantité d'acide carbonique qui, théorique, était de 2^{mg},1; elle a été trouvée égale à 2^{mg},16, nombres qui identifient, comme précédemment, la substance dosée avec la glycérine.

» Ces démonstrations faites, j'ai déterminé quelques chiffres de glycérine dans le sang chez le chien et le lapin.

» En opérant sur 80^{cm³} à 100^{cm³} de sang, j'ai trouvé :

Expériences.	Glycérine en milligrammes pour 100 ^{cm³} de sang.		Observations.
		mg	
Sang de chien.	{ 1.....	1,9	A jeun depuis 40 heures
	{ 2.....	2,5	» » 17
	{ 3.....	2,5	» » 17
Sang de lapin.	{ 4.....	4,2	} Nourriture à volonté.
	{ 5.....	4,9	
	{ 6.....	4,6 ⁽²⁾	

(1) MAURICE NICLOUX, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 245.

(2) La seconde distillation et le second entraînement, dans les expériences 3, 5, 6, ont été faits en milieu légèrement alcalin (chaux), contrairement aux autres 1 et 2, faites en milieu neutre ou très légèrement acide. L'expérience 4 est la moyenne de deux essais concordant aux erreurs d'expérience, faits dans l'un et l'autre milieu.

» *Conclusion.* — La glycérine existe normalement dans le sang, en quantité, il est vrai, fort petite. Les variations de ces proportions dans des conditions déterminées pourront, je crois, présenter un certain intérêt. C'est cette étude que je poursuis. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme des actions lipolytiques.*

Note de M. HENRI POTTEVIN, présentée par M. E. Roux.

« Le mécanisme des transformations que subit la matière grasse dans l'économie animale est encore des plus obscur. Le seul ferment soluble dont l'action sur les graisses soit aujourd'hui bien établie est la lipase découverte par Claude Bernard dans le suc pancréatique; encore cette diastase agit-elle, pour ainsi dire, en dehors de l'organisme et avec une énergie qui paraît, si l'on s'en rapporte aux résultats des expériences *in vitro*, très faible; en fait, c'est à l'état de graisses neutres émulsionnées que les triglycérides se trouvent dans le chyle et sont déversés dans le sang.

« Dans le sang, les graisses disparaissent rapidement; il avait paru logique d'attribuer leur disparition à l'intervention de la sérolipase découverte par M. Hanriot, mais les observations d'Arthus, de Morel et Doyon, de Hanriot semblent mettre hors de doute ce fait à savoir que : la sérolipase qui se comporte comme une diastase spécifique des éthers-sels, dédoublant même certains éthers d'acides minéraux, est incapable d'attaquer les corps gras neutres naturels. J'ai pensé que cette inactivité de la sérolipase pouvait tenir à l'absence d'un corps capable de servir de trait d'union entre la diastase et la substance à dédoubler, corps qui existerait à côté du ferment saponifiant, dans le suc pancréatique : pour vérifier mon hypothèse, je me suis proposé de rechercher comment se comportent vis-à-vis l'un de l'autre le suc pancréatique et le sérum.

« Si l'on fait agir sur un corps gras neutre, d'une part, de l'extrait de pancréas en solution aqueuse ou du suc pancréatique, d'autre part, le même extrait de pancréas en solution dans du sérum sanguin de cheval ou un mélange de suc pancréatique et de sérum, on constate que l'action lipolytique est incomparablement plus active dans le second cas.

» *Expérience I.* — J'ai employé un extrait de pancréas obtenu en faisant macérer 100^g de pancréas de porc finement haché dans 500^{cm³} de glycérine additionnée de 25^{cm³} d'une solution de carbonate de soude à 10 pour 100. L'huile employée était de l'huile de foie de morue neutre. L'expérience était faite en abandonnant à l'étuve à

37° en présence d'un excès de chloroforme, les mélanges préalablement neutralisés. Les chiffres du Tableau indiquent en centimètres cubes d'une solution déci-normale la quantité de potasse nécessaire pour saturer les acides gras formés dans chaque essai, qui mettait en œuvre 3^{cm³} d'extrait glyciné de pancréas, 100^{cm³} d'eau ou de sérum de cheval et 15^g d'huile.

	Extrait pancréatique	
	et eau.	et sérum.
Après 3 heures.....	0,5	24,0
» 24 »	1,5	139,2

» *Expérience II.* — J'ai employé du suc pancréatique de chien mélangé, dans un cas, à son volume d'eau, dans l'autre, à son volume de sérum, en opérant comme précédemment, mais avec 10^{cm³} de liquide et 1^g d'huile.

	Suc pancréatique	
	et eau.	et sérum.
Après 3 heures.....	0,0	5 ^{cm³} ,6

» Avec certains sucs pancréatiques ou avec des doses très faibles d'extrait incapables de produire seules une action appréciable, on peut obtenir, en présence de sérum, des saponifications très énergiques; il est même facile de donner au phénomène la forme d'une expérience de cours.

» Dans le phénomène, contrairement à ce que j'avais pensé, la séroli-pase n'intervient pas; il s'agit d'une action favorisante exercée par le sérum sur la lipase pancréatique. En effet, on n'observe plus de saponification si l'on ajoute au sérum un extrait ou un suc pancréatiques chauffés, tandis que l'action se produit encore si l'on emploie du sérum bouilli ou même du sérum dont les albuminoïdes ont été précipités par ébullition en présence d'acide acétique.

» *Expérience III.* — L'expérience a été faite dans les conditions déjà indiquées en employant du sérum étendu de son volume d'eau : pour la précipitation des albuminoïdes, le sérum était dilué au $\frac{1}{10}$, puis ramené au double de son volume primitif par évaporation. Chaque essai a été fait avec les mêmes quantités de produits que dans l'expérience I.

	Extrait pancréatique		
	et sérum.	et sérum bouilli.	et sérum précipité.
Après 3 heures.....	18,0	17,1	5,4
» 24 »	110,2	112,3	62,1

» Une grande part de l'action exercée par le sérum provient des matières minérales. J'ai étudié directement l'action qu'exercent sur la lipase pancréatique un certain nombre de sels de chaux, de magnésie, de soude, et

potasse. Je donne ci-dessous, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec des solutions à 5^g par litre.

» *Expérience IV.* — Les chiffres du Tableau ont la même signification que dans le cas de l'expérience I. L'action a été prolongée pendant 24 heures; au bout de ce temps, un essai témoin fait avec les mêmes quantités d'huile (15^g) d'extrait pancréatique (3^{cm³}) et 100^{cm³} d'eau distillée a donné 1^{cm³}, 2.

	Chaux.	Magnésie.	Soude.	Potasse.
Chlorure.....	75,8	60,0	18,1	8,1
Phosph. (neut. phtal.).....	»	»	15,0	5,0
Sulfate (solution saturée).....	53,0	»	10,2	7,2
Acétate.....	61,8	»	13,4	»
Lactate.....	68,4	»	5,2	»

» D'une façon générale, c'est la nature de la base qui détermine l'action du sel, et nous trouvons là un nouvel exemple de l'influence qu'exercent les ions oxhydrylés sur les phénomènes diastasiques.

» Au point de vue physiologique, l'action favorisante du sérum me paraît intéressante à retenir : il suffit, en effet, d'agiter de l'huile au contact de suc pancréatique ou d'une solution d'extrait de pancréas pour qu'elle fixe de la diastase et se saponifie avec énergie lorsque, après l'avoir débarrassée par lavages de l'excès de liquide diastasifère, on l'émulsionne dans du sérum. La disparition rapide des corps gras du torrent circulatoire pourrait ainsi s'expliquer par le fait que ceux-ci, émulsionnés dans l'intestin au contact du suc pancréatique, se chargent d'une quantité de diastase suffisante pour les saponifier dès qu'ils arrivent dans le sang.

» Les expériences que j'ai citées ont été faites avec de l'huile de foie de morue, mais j'ai obtenu des résultats identiques avec les divers corps gras sur lesquels j'ai opéré : huiles d'œillette, d'olive, de pied de bœuf, saindoux, beurre de vache. »

ZOOLOGIE. — *Contribution à l'étude des Diplozoaires.* Note de M. P.-A.

DANGEARD, présentée par M. Guignard.

« Nous avons signalé, il y a quelque temps, l'existence d'un Flagellé double possédant deux énergides d'origine différente; nous proposons de désigner sous le nom de *Diplozoaires* les animaux qui présenteraient cette particularité (¹); ce groupement, il est à peine besoin de le dire, est

(¹) P.-A. DANGEARD, *L'organisation du Trepomonas agilis* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, n° 26, p. 1366).

d'ordre biologique et non phylétique. Aux deux exemples déjà connus, nous pouvons aujourd'hui en ajouter un troisième, celui de l'*Arcella vulgaris* qui, comme son nom l'indique, est une espèce des plus communes.

» Les Traités généraux qui s'occupent de l'étude de cette espèce mentionnent la présence d'un nombre variable de noyaux dans le protoplasme; ainsi, Butschli ⁽¹⁾ parle d'une grande quantité d'éléments nucléaires et Y. Delage ⁽²⁾ admet que ce nombre oscille entre quatre et trente-deux. En présence des résultats différents que nous avons obtenus, il n'est pas inutile de noter que nos cultures ont duré trois mois environ; plusieurs milliers d'individus ont été examinés en préparations durables; nos conclusions semblent donc pouvoir être considérées comme ayant un caractère général.

» L'*Arcella vulgaris* a la forme d'un verre de montre ou, plus exactement, d'un bérêt dont les bords repliés en dedans limitent une ouverture circulaire par laquelle sort un gros pseudopode ramifié; dans la cavité générale, remplie de cytoplasme, se trouvent deux très gros noyaux; ils sont ordinairement situés, dans la gouttière circulaire, aux deux extrémités d'un même diamètre; dans certaines cultures, tous les individus, sans exception, possèdent cette organisation; dans d'autres cultures, on rencontre parfois des cellules ayant trois, quatre, ou même six noyaux; mais il est bon de remarquer que la proportion de ces cas anormaux était inférieure à 1 pour 100; ces modifications sont, à n'en pas douter, du même genre que celles qui sont fréquentes dans les cellules des tissus âgés; mais elles ne peuvent entrer en ligne de compte dans la considération d'une structure normale.

» Il est donc bien établi que l'*Arcella vulgaris* est un Rhizopode à deux énergides comme le *Trepomonas agilis*: il est impossible d'ailleurs d'en douter lorsqu'on suit le mode de division.

» L'*Arcella vulgaris* se multiplie par une sorte de bourgeonnement; une partie du cytoplasme sort par l'ouverture circulaire, s'arrondit et forme bientôt une cellule-fille symétrique de la cellule-mère, avec des dimensions beaucoup plus faibles.

» Lorsqu'un individu se dispose à la division, ses deux noyaux sont au stade de la prophase; à l'état de repos, ils sont constitués par une membrane nucléaire, un très gros nucléole central et du nucléoplasme réticulé; à la prophase, le nucléole a perdu ses limites comme s'il se dissolvait peu à peu et sa substance s'est accumulée aux pôles en deux calottes achromatiques hémisphériques; elles sont réunies par un fuseau achromatique à stries nombreuses; on distingue dans le plan équatorial des granulations chromatiques assez nombreuses qui représentent les chromosomes. L'existence des deux calottes polaires donne l'impression d'un stade tonnelet; cette apparence a trompé Gruber, qui n'a pas vu les chromosomes ⁽³⁾. Lorsque la séparation de ceux-ci est effectuée, le noyau, qui avait conservé sa forme jusque-là,

(1) BUTSCHLI, *Protozoa*, p. 183.

(2) Y. DELAGE, *La cellule et les Protozoaires*, p. 103.

(3) GRUBER, *Ueber Kernvermehrung und Schwarmbild bei Süßwasser-Rhizopoden* (Ber. d. nat. Gesells. zu Freiburg, 1892).

commence à s'allonger en tonnelet, et bientôt les chromosomes cessent d'être visibles.

» A ce moment, la cellule-fille est déjà recouverte d'une membrane; elle reste en communication avec la cellule-mère par un gros cordon de protoplasme: c'est dans ce cordon que s'engagent simultanément les extrémités polaires des deux fuseaux; ceux-ci ont pris la forme d'haltères; la rupture se fait au milieu et les nouveaux noyaux se reconstituent.

» Il résulte de cette description que les noyaux de l'*Arcella vulgaris* se comportent comme ceux du *Trepomonas* et des Urédinées: les noyaux d'une même cellule appartiennent à deux lignées parallèles indépendantes. L'avenir nous dira si cette constitution si intéressante aura, comme chez les Champignons basidiomycètes, sa répercussion sur le mode de reproduction sexuelle. »

BOTANIQUE. — *Sur l'existence et l'extension de la moelle dans le pétiole des Phanérogames*. Note de M. BOUYGUES, présentée par M. Gaston Bonnier.

« La Note récente de M. Col (1) me porte à revenir sur la signification d'un nouveau méristème dont j'ai signalé l'existence dans les pétioles d'un grand nombre de Dicotylédones (2).

» MM. Bonnier et Flot ont repris séparément, il y a 3 ans, l'étude des origines des tissus de la tige et de la feuille (3).

» Ils ont confirmé et précisé l'existence de trois régions fondamentales dès le début du développement, c'est-à-dire que la jeune feuille, comme la jeune tige, possède un méristème épidermique, un méristème cortical, un méristème vasculaire. Les deux premiers méristèmes se distinguent du dernier par ce fait qu'il ne s'y produit aucun cloisonnement tangentiel. Mes propres recherches m'ont permis de confirmer l'existence permanente

(1) COL, *Sur l'interprétation de la disposition des faisceaux dans le pétiole et les nervures foliaires des Dicotylédones* (Comptes rendus, 1903, p. 517).

(2) BOUYGUES, *Structure, origine et développement de certaines formes vasculaires anormales du pétiole des Dicotylédones* (Th. Doc. Sc. nat., 27 juin 1902).

(3) BONNIER, *Sur la différenciation vasculaire de la feuille et de la tige* (Comptes rendus, t. CXXXI, 1900, p. 1281). — FLOT, *Sur l'origine commune des tissus dans la feuille et dans la tige des Phanérogames* (Comptes rendus, t. CXXXI, 1900, p. 1320).

de ces trois régions fondamentales à la base d'un très grand nombre de pétioles à système libéro-ligneux ouvert ou fermé.

» Mais il est un point particulier de mes observations qui me paraît permettre d'éclairer la question de l'existence et de la nature de la moelle dans la feuille.

» Dans un jeune pétiole quelconque on observe que la totalité du méristème vasculaire normal n'est pas employé à la formation des cordons de procambium. Il en subsiste toujours un reste nettement individualisé, par exemple à la base de tous les pétioles. Ce *reste*, qui surmonte les cordons de procambium du côté de la face supérieure de l'organe, correspond, par sa situation et aussi peut-être par son origine, à la *moelle de la tige*. La moelle, en effet, ne me paraît être, dans tous les cas, qu'un reste du méristème vasculaire non employé.

» Dans le cas des pétioles à système libéro-ligneux ouvert, les éléments de ce reste se cloisonnent en tous sens, suivent le développement de l'organe et engendrent un tissu qui comble la concavité de l'arc libéro-ligneux. Ce tissu, qui a la même origine que les faisceaux, est le représentant de la moelle par sa position et peut-être aussi par son origine.

» Mais il existe un cas plus complexe, réalisé dans les pétioles à système libéro-ligneux fermé, et dans beaucoup de pétioles à système ouvert. Le reste du méristème vasculaire normal s'y réduit généralement à deux ou trois assises de cellules polygonales, séparées de l'épiderme de la face supérieure par *une assise sous-épidermique, qui ne reste pas simple*.

» La forme des éléments qui constituent cette assise, à l'origine, et la direction primitivement radiale de leurs cloisonnements nous porteraient à la considérer comme l'*équivalent du méristème cortical*, du moins en ne tenant compte que de la phase primordiale. Mais cette assise sous-épidermique, généralement unique, devient de très bonne heure le siège de cloisonnements tangentiels rapides, engendrant le méristème vasculaire supplémentaire.

» Dès lors, une question se pose : cette assise sous-épidermique de la face supérieure *représente-t-elle l'écorce, ou fait-elle partie du méristème vasculaire normal*?

» J'ai posé cette question dans mon Mémoire (1). Il n'est pas douteux, ai-je dit, que ce soit l'écorce qui donne naissance à ce méristème vasculaire, car, presque toujours, les séries engendrées viennent jusqu'au con-

(1) BOUYGUES, *Th. Doc. Sc.*, p. 26.

tact de l'épiderme, à moins toutefois d'admettre que l'écorce manque entièrement de ce côté, le méristème vasculaire normal arrivant au contact de l'épiderme.

» C'est la solution de cette question, encore non résolue d'une manière définitive, qui permettra de comprendre la véritable nature de la feuille, et c'est seulement du côté d'une étude attentive des origines qu'on peut espérer la trouver.

» En se fondant sur des données purement anatomiques, M. Col croit résoudre cette question et il conclut en disant que tous les tissus sous-épidermiques de la face supérieure de la feuille, avec ou sans faisceaux, correspondent à la moelle de la tige. Cette interprétation ne ressort pas de ses recherches. Elle s'impose nettement, au contraire, à la suite des miennes, du moins si l'on admet que l'écorce manque à la face supérieure du pétiole. Dans ce cas, en effet, la feuille ressemble véritablement à un segment de la tige et, par conséquent, les tissus de sa face supérieure correspondent à la moelle par leur position et peut-être aussi par leur origine.

» C'est surtout en considérant la disposition de l'*endoderme* que M. Col paraît vouloir tirer des conséquences importantes pour l'interprétation de la nature des régions de la feuille. Or cette région anatomique ne me paraît pas avoir cette valeur. M. Bonnier a nettement montré dans ses Notes ⁽¹⁾, et j'ai moi-même reconnu ⁽²⁾, que dans la même feuille on peut distinguer des endodermes bien différents quant à l'origine. Le *premier*, le seul vrai, représentant l'*assise la plus interne de l'écorce*, est le plus souvent remplacé plus tard par une autre assise de cellules avoisinant de plus près les faisceaux définitifs. Cet endoderme final possède le nom de *gaine*. Si les faisceaux sont rapprochés, il n'y a qu'une gaine générale; s'ils sont éloignés, chacun d'eux peut avoir sa gaine particulière. Mais ces gaines ont pour origine le *méristème vasculaire*, et non pas le *méristème cortical* ⁽³⁾.

» C'est, comme on le voit, encore un nouveau cas de l'absence de correspondance entre les régions anatomiques adultes et les régions embryonnaires.

(1) BONNIER, *Loc. cit.*

(2) BOUYGUES, *Sur l'interprétation de certaines régions anatomiques du pétiole des Dicotylédones (Procès-verbaux, Soc. Linn. Bordeaux, juin-juillet, 1902)*.

(3) Telles sont les gaines des faisceaux concentriques du pétiole de *Primula rubra*, de *Valeriana officinalis*, de *Sanguisorba canadensis*, de nombreuses *Alchemilla*. Je les appelle *gaine* et non *endoderme*, comme le ferait croire la Note de M. Col.

» C'est donc du côté du développement, et non du côté de l'anatomie, qu'il faut rechercher l'interprétation et la constitution primitive de ces régions. »

BOTANIQUE. — *Sur la naissance des feuilles et sur l'origine foliaire de la tige.*

Note de M. LÉON FLOR, présentée par Gaston Bonnier.

« Dans une précédente Note, communiquée à l'Académie le 31 décembre 1900, j'ai montré qu'une parfaite continuité existe, dès l'origine, entre les tissus homologues de la feuille, du bourgeon axillaire et de la tige proprement dite. Ces premières observations m'ont conduit à considérer la tige comme composée d'une suite de *segments foliaires*, chaque segment comprenant, soit en développement, soit en puissance, une feuille et un ou plusieurs bourgeons axillaires.

» Les recherches que j'ai poursuivies sur ce sujet me permettent aujourd'hui de préciser certains points de l'anatomie du sommet végétatif et des organes qui en naissent. Avant de les publier en détail, je désirerais faire connaître les principaux résultats auxquels cette étude m'a conduit. Je ne m'occuperai pour le moment que des Phanérogames Angiospermes.

» Considérons un certain nombre de plantes dont la tige peut présenter, dans son organisation définitive, plusieurs types de structure très différents (*Lonicera*, *Cornus*, *Galium*, *Aristolochia*, *Betula*, *Ulmus*, *Phytolacca*, *Vicia*, *Asparagus*, etc.). On y observe un plan général d'organisation qui est le suivant :

» *Origine des feuilles.* — Au sommet de la tige, les cellules terminales forment un certain nombre d'assises qui sont en *relation définie* avec les tissus des premières feuilles.

» L'assise extérieure forme le *méristème épidermique* : elle ne présente jamais de divisions tangentielles et donne naissance à l'épiderme.

» La seconde assise est simple, en général. Elle donne le *méristème cortical* qui double l'épiderme sur toute l'étendue du segment foliaire. Sa différenciation ultérieure produira, au moins en partie, le parenchyme foliaire sous-épidermique.

» Les assises initiales, situées au-dessous des deux premières, donnent naissance au *méristème vasculaire*, qui ne présente d'abord aucune différenciation. Au point où doit naître une feuille, une cellule de l'assise externe du méristème vasculaire (ou plusieurs cellules de cette assise placées côte à côte à un même niveau), produit, sur ses faces tangentielles, externe et interne, de nombreux segments.

» Ceux de ces segments qui sont situés vers l'extérieur, s'empilent en direction primitivement centripète, et forment un massif de cellules recoupé par des divisions longitudinales. Ce massif est l'origine du méristème vasculaire de la feuille ; il repousse en dehors le méristème cortical et le méristème épidermique ; en même temps le

méristème cortical se dédouble, du côté externe ou inférieur du limbe, en face de la nervure principale, par une série de cloisons tangentielles.

» Du côté opposé, les cellules qui proviennent des segments de l'initiale (ou des initiales) du méristème vasculaire foliaire, ainsi que les assises plus profondes du méristème vasculaire, se cloisonnent activement en direction radiale et en direction tangentielle. Ces cloisonnements vont se raccorder, vers le bas, avec le méristème vasculaire du segment foliaire inférieur.

» On peut conclure de ces observations que la première activité caractéristique du méristème vasculaire se manifeste au moment où va s'ébaucher le premier mamelon foliaire.

» *Constitution de la tige.* — A la base de la feuille, les méristèmes épidermique, cortical et vasculaire se réunissent : 1° vers le bas, avec les régions correspondantes de la feuille ou des feuilles inférieures situées du même côté, et 2° par leurs côtés avec les régions correspondantes des feuilles appartenant au même cycle ou au même verticille. C'est ainsi que la base des tissus existant à la partie inférieure de chaque segment foliaire participe à la constitution de la tige.

» Par conséquent, une section transversale de la tige, faite à un niveau donné, passé par un ensemble de régions homologues qui intéresse un nombre plus ou moins grand de segments foliaires. C'est la jonction de plus en plus intime qui s'opère, de haut en bas, entre les régions homologues des segments foliaires qui constitue, dans une section faite à une distance suffisante du sommet, la structure caractéristique de la tige, considérée comme autonome.

» *Cas particuliers.* — Certains cas, regardés d'ordinaire comme des exceptions, rentrent dans cette règle générale. Dans les Viciées, par exemple, les deux faisceaux, qui sont extérieurs à l'anneau libéro-ligneux, naissent et demeurent dans le méristème vasculaire. Ils forment d'abord les faisceaux marginaux du pétiole et, à la base de la feuille, ils fournissent les faisceaux stipulaires. D'autre part, ils descendent en dehors du cercle formé par les autres faisceaux, tout le long de l'entre-nœud, et s'intercalent entre les autres au nœud inférieur. Leur apparence corticale provient de ce que le méristème vasculaire différencie certaines de ses assises extérieures en un parenchyme à peu près semblable au tissu cortical. C'est en effet le caractère particulier de ce méristème de produire tantôt des vaisseaux (faisceaux libéro-ligneux), tantôt des parenchymes (rayons, moelle, zone pérимédullaire, péricycle). Au contraire, je n'ai jamais observé de productions vasculaires dans la région corticale, telle qu'elle se trouve définie par l'étude de son développement.

» Dans l'Asperge, bien qu'à un certain moment les bourgeons axillaires prennent un grand développement et viennent remplacer physiologiquement les feuilles atrophiées, on observe néanmoins, au sommet végétatif, toute la suite des phénomènes constatés dans les autres plantes.

» En résumé, dans les cas en apparence les plus divers, la constitution des segments foliaires s'établit toujours de la même façon : l'apparition du premier mamelon foliaire est déterminée par les cloisonnements d'une ou

plusieurs cellules initiales spéciales du méristème vasculaire. Ces cloisonnements, tant internes qu'externes, marquent le point de départ de l'individualité du segment foliaire. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les poussières éoliennes du 22 février.*

Note de M. A.-B. CHAUVEAU, présentée par M. Mascart.

« Dans une Note récente ⁽¹⁾, M. F.-A. Forel a appelé l'attention sur les poussières éoliennes signalées en divers points de l'Europe, les 21 et 22 février derniers, et dont l'origine saharienne lui semble probable. Les observations qui suivent sont de nature à confirmer cette hypothèse. Elles sont extraites des journaux tenus à bord des navires de la Marine marchande et transmis au Bureau Central météorologique.

» Sur le journal du vapeur *Ville de San Nicolas*, des Chargeurs Réunis, l'observateur, M. Ollivier, écrit :

» Pendant les journées des 22 et 23 février (par 11° à 12° lat. N. et 27° à 26° long. O.), l'air a été fortement chargé d'une poussière très fine, de couleur rougeâtre, qui formait comme un épais rideau de brume. La vue était très limitée et nous avons dû faire usage des signaux phoniques.

» Ce phénomène, que j'ai déjà constaté, ne peut être attribué qu'à un fort coup de vent d'est qui, balayant le désert du Sahara, chasse devant lui des nuages de sable. Ce sable, dévié et entraîné par le courant des vents alizés, descendrait ensuite jusqu'à la zone des calmes équatoriaux.

» Nous l'avons rencontré cette fois à la hauteur du 11° parallèle nord, c'est-à-dire à près de 300 milles des îles du Cap Vert et environ 500 milles de la côte africaine.

» Un peu au nord et à l'ouest de cette région, entre les îles du Cap Vert et Dakar (par 13° à 14° lat. N. et 21° à 20° long. O.), le journal du paquebot *La Cordillère*, des Messageries Maritimes (observateur M. Leréquier), mentionne à la date du 21 :

» Depuis 1^h du soir, le ciel est complètement couvert; la brume s'épaissit et devient intense au coucher du soleil. Une poudre jaune impalpable recouvre la coque et le gréement du navire (c'est la poussière du désert). Navigué le plus doucement possible, à la sonde et au sifflet.

» Enfin, à une latitude plus haute, dans les parages de Ténériffe (par 22° à 26° lat. N. et 21° à 19° long. O.), le phénomène est signalé

(1) *Comptes rendus* du 9 mars 1903, p. 636.

le 19 par le journal du *Caravellas*, des Chargeurs Réunis (observateur, M. Laroque) :

» Depuis 3^h du matin, une poussière rouge tombe à bord et autour du navire (sable fin rouge); pas de vue pendant 2 jours.

» La marche du phénomène est ainsi nettement indiquée, dans le sens prévu par l'observateur de la *Ville-de-San-Nicolas*.

» Les chutes de sable très fin et rougeâtre, donnant à l'air une apparence brumeuse, ne sont pas rares dans cette région de l'Atlantique et surtout au voisinage des Canaries. J'ai noté parmi les plus remarquables, comme abondance et comme durée, celle qui eut lieu du 11 au 17 février 1898 et fut signalée par plusieurs navires entre les îles du Cap Vert et Ténériffe. M. Teisserenc de Bort a étudié autrefois ⁽¹⁾ une pluie terreuse tombée aux Canaries pendant la nuit du 21 au 22 février 1883. Il n'est pas sans intérêt de rapprocher les dates presque identiques de ces chutes en 1883, 1898 et 1903. En se reportant aux Cartes du *Bulletin international*, on constate qu'elles correspondent à des situations générales d'une très frappante analogie, du moins sur l'Europe.

» Les observations du baromètre et du vent pour le nord du continent africain sont insuffisantes; néanmoins, une origine commune et saharienne des poussières signalées le 22 février sur l'Europe et sur l'Atlantique ne semble pas douteuse et pourrait s'expliquer par l'existence, à cette date, d'un mouvement anticyclonique autour d'un centre de hautes pressions sur le Sahara occidental.

» Le Bureau central météorologique possède un échantillon des poussières de 1898, recueilli sur le paquebot *Laos*, des Messageries Maritimes, au voisinage des Canaries. L'analyse de ces poussières et leur comparaison avec celles qui sont tombées récemment en Europe pourront fournir d'utiles indications. »

M. MASCART présente, à ce sujet, les remarques suivantes :

» A la suite de cette Note j'ajouterai, d'après une lettre personnelle, des observations analogues faites à la même date par M. le capitaine *Chaves*, Directeur du service météorologique des Açores :

» Le 20 février, vers 10^h du matin, s'est formé ici (à Ponta Delgada) un brouillard

(1) *Annales de Bureau central météorologique*, t. IV, 1882, p. 125.

épais, venu d'en haut, restant quelque temps limité aux régions qui dominent la ville, mais à une très grande distance.

» Le soleil, qui brillait depuis son lever, a été transformé en un disque sans éclat, d'une couleur rouge, ou mieux lilas, restant visible dans ces conditions jusqu'à son coucher, pendant que le brouillard, descendu peu à peu des hauteurs, couvrait toute la ville.

» Des poussières jaunâtres, presque imperceptibles, sont tombées depuis le début de ce phénomène. Le lendemain matin, les vaches blanches qui avaient passé la nuit dans les pâturages des montagnes étaient couvertes d'une poussière jaune, laquelle se voyait aussi, en très petite quantité, sur les feuilles des arbres et les murs de la ville.

» Le 21, je recevais de Horta et des autres îles du groupe central, des avis me notifiant la chute de mêmes poussières accompagnées du même brouillard.

» M. Chaves s'est demandé si ces poussières ne proviennent pas des éruptions volcaniques aux Antilles. Il a bien voulu m'adresser un échantillon de poussières grises, projetées par la Soufrière de Saint-Vincent et recueillies en mer par un vapeur anglais, et, en même temps, la moitié des poussières jaunes qu'il a pu obtenir sur des plaques de glycérine ou de glucose, pendant les brouillards des 20, 21 et 22 février.

» Les observations faites en mer à la même époque et la différence de teinte de ces poussières jaunes avec les cendres volcaniques (toutes réserves faites d'une comparaison au microscope) semblent indiquer que le brouillard des Açores provient des déserts de l'Afrique, quoique la distance soit supérieure à 1500^{km}.

» Les poussières dont il s'agit s'élèvent à une très grande hauteur, car la neige, au sommet du mont Pico (2274^m), avait une teinte jaunâtre dans la journée du 22 février. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *A propos de la physiologie de l'oreille interne.*

Note de M. MARAGE, présentée par M. Yves Delage. (Extrait.)

« A la suite de la Note de M. Pierre Bonnier insérée aux *Comptes rendus* du 2 mars, à propos de ma Note du 26 janvier, je demande à l'Académie la permission de préciser certains points qui se rapportent à mes expériences.

» 1. Tous les anatomistes dont j'ai consulté les travaux sont d'avis que le canal périlymphatique peut permettre les déplacements de la périlymphe, tandis que le sac endolymphatique est complètement clos.

» 2. Pour voir au microscope les déplacements du ménisque, il faut employer des sons qui donneraient à l'étrier des déplacements de quelques

centièmes de millimètre, tandis que cet osselet se déplace, au plus, de $\frac{1}{4000}$ de millimètre, c'est-à-dire que ces sons ne pourraient être supportés par une oreille normale.

» Il est facile de comparer l'intensité des vibrations que j'emploie avec l'intensité des vibrations de la voix et de conclure, comme je l'ai fait, une valeur approximative des pressions qui s'exercent sur le sac endolymphatique.

» 3. Ces pressions (de l'ordre de 10^{10} centimètres pour une voix ordinaire, d'intensité égale à 20) sont voisines des dimensions attribuées aux atomes (10^9) et de l'espace qui les sépare (10^8): elles ne sauraient produire *les tourbillons et les remous* dont parle M. Pierre Bonnier. Il s'ensuit que, même en admettant la communication de l'endolymphe avec l'extérieur, ces pressions ne pourraient transporter l'endolymphe en totalité.

» 4. Enfin, comme voulait bien me le faire remarquer M. Delage, chez certains Elasmobranches, le contenu des canaux demi-circulaires et probablement le reste de l'endolymphe est gélatineux, et par conséquent incapable de déplacements en totalité. »

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la psychophysiologie du sommeil.* Note de MM. N. VASCHIDE et CL. VURPAS.

« Depuis quelques années, nous avons entrepris une série de recherches expérimentales sur la psychophysiologie du sommeil et des rêves, soit pour contrôler certains faits acquis et considérés comme classiques, soit pour résoudre certaines questions relatives au mécanisme intime de ces phénomènes biologiques. Ne voulant apporter ici que les résultats et les conclusions qui nous ont paru les plus typiques, nous donnerons un simple aperçu global et synthétique de nos principaux travaux sur ce sujet.

» Voici *grosso modo* la technique que nous avons employée. Nous suivions d'aussi près que possible et d'une manière continue, pendant toute une nuit, dans ses diverses manifestations et modalités, le sommeil d'une personne qui, volontairement, se soumettait à nos expériences. Une bonne partie de nos recherches ont porté sur nous-mêmes; nous expérimentions à tour de rôle l'un sur l'autre. Depuis le moment du coucher jusqu'au réveil, nous suivions non seulement notre analyse psychologique et ses modalités complexes et multiples, mais nous enregistrions concurremment le pouls capillaire, le pouls radial, le tracé du cœur, la respiration, la pression du sang, l'état des différents processus sensoriels, de même que nous prêtions grande attention à

l'étude de la physionomie et de l'état moteur en général, tous phénomènes d'une connaissance particulièrement importante dans l'étude de la psychophysiologie du sommeil.

» Nos observations étaient consignées par écrit et étudiées en dehors du sujet en expérience. Nous n'avons jamais négligé de compléter nos expériences par une analyse psychologique aussi minutieuse que possible du sujet.

» Nos résultats sont indépendants de toutes modifications physiologiques extérieures et grossières, comme changements de position ou autres conditions biologiques constituant une source importante de changements dans l'état du sommeil, ainsi que dans la structure et la physionomie des rêves. Nous nous réservons, d'ailleurs, de revenir plus tard sur ces points particuliers.

» Nos recherches ont porté principalement sur quatre sujets normaux et bien portants, âgés de 25 à 32 ans.

» Un premier point, qui semble ressortir de nos recherches, est la constatation, dans la somnolence précédant le sommeil, d'un rythme tout particulier dans la vie psychique, principalement dans l'association des images, rythme constitué par une alternance d'états d'attention et de distraction, revenant régulièrement à l'état mental.

» Les états d'attention se font de plus en plus courts, quoique réguliers ; les états de distraction prennent le pas et arrivent à obnubiler presque entièrement la conscience. Ces états de distraction se traduisent sous forme d'absences, rapides, instantanées au début, concordant exactement avec l'apparition des premières hallucinations hypnagogiques, ainsi qu'avec le début de l'asynergie des mouvements conjugués des yeux. Peu à peu ces amnésies, ces états d'absence s'accompagnent d'hallucinations de plus en plus disparates et vagues, et de plus en plus pauvres d'éléments sensoriels et d'images constituant la mentalité immédiate du sujet. Ces hallucinations finissent par se perdre dans un état d'absence, en se fusionnant pour ainsi dire avec lui. Le sujet s'endort dans un de ces états de distraction hallucinatoire, plus ou moins obnubilé par un état d'absence qui tantôt dure à peine 2 ou 3 minutes, tantôt persiste plus de 5 minutes. Au moment du réveil, ce rythme reparaît avec le retour des états d'attention, au début très fugitifs, mais prenant peu à peu le pas, au détriment des états d'absence de plus en plus dépourvus des hallucinations hypnagogiques qui les accompagnent. Le sujet se réveille au moment où ce rythme mental tend à disparaître avec le réveil, dans la succession normale des processus psychiques de la veille.

» Un second point, ressortant de nos recherches, se rapporte à l'état des vaso-moteurs pendant le sommeil. L'étude des tracés sphygmogra-

phiques nous a montré que, pendant la période de somnolence qui succède au rythme hallucinatoire de la fatigue ou de la distraction mentale, caractérisant le début du sommeil, des phénomènes de vaso-constriction et de vaso-dilatation se succédant périodiquement traduisent les oscillations des vaso-moteurs et arrivent à un véritable automatisme, lorsque le sujet entre réellement dans le sommeil. Toutes les excitations sensorielles paraissent provoquer des modifications vaso-motrices sensiblement différentes de celles de la veille.

» Mosso, dans ses remarquables travaux sur la circulation sanguine, avait le premier relevé des faits analogues. Nous ajouterons que, pendant toute la nuit, dans le sommeil calme de nos sujets robustes et sains, nous avons en outre relevé l'existence d'un rythme se présentant sous la forme d'une vaso-constriction de plus en plus rare à mesure que l'on avançait dans le sommeil profond, pendant lequel elle persistait encore, puis reparaisait de plus en plus fréquente, à mesure que le sujet approchait davantage du réveil. Notons encore qu'entre ce mode de réaction des vaso-moteurs et la déviation conjuguée des yeux il y avait des rapports étroits très nets et très manifestes.

» Dans l'étude de la circulation sanguine, nos recherches s'harmonisent pleinement avec celles de Mosso, de même que dans l'étude de la respiration. Le cœur change de rythme, tout en changeant de vitesse, et l'examen du dirotisme du pouls radial nous conduit à admettre une différence dans la forme de la pulsation sanguine, pendant le sommeil et pendant la veille, surtout dans leurs réactions aux excitations sensorielles.

» L'examen de l'état sensoriel confirme l'opinion, que nous avons déjà formulée ailleurs, à savoir que, dans la phase de somnolence, les sensations, tout en étant perçues, sont mal localisées, et qu'il arrive des moments où la perception et même la sensation ne sont perçues que sous forme hallucinatoire. Cette hallucination évolue dans une hypoesthésie plus ou moins accusée qui, avec le réveil, disparaît peu à peu, suivant, elle aussi, dans son retour à l'état de sensibilité normale, une périodicité bien définie, constituée par des phases successives d'hypoesthésie et d'esthésie (¹).

» Pour schématiser ces modifications différentes de nature, psychiques,

(¹) N. VASCHIDE et CL. VURPAS, *Contributions expérimentales à la psycho-physiologie des hallucinations* (*Journal de Neurologie*, n° 9, 1902).

hallucinatoires, sensorielles, circulatoires, vaso-motrices, respiratoires, etc. et les localiser dans l'espace et dans le temps, on pourrait dire que le sommeil commence, dans une première phase, par un état de distraction qui provoquerait des états d'absence, s'accompagnant toujours davantage d'hallucinations hypnagogiques nombreuses et disparates, intimement liées à la longueur des absences; qu'immédiatement après, dans une seconde phase, ces états de distraction se traduisent par un trouble moteur très délicat, constitué par l'absence de parallélisme dans le regard ou par de la déviation des mouvements conjugués des yeux; enfin qu'en dernier lieu, ou dans une troisième phase, indice d'un sommeil probable ou en tout cas très proche, les vaso-moteurs semblent se conformer à des lois différentes de celles qui règlent leur mécanisme pendant la veille. »

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 9 MARS 1903.

Note sur la théorie des régulateurs des machines à vapeur, par M. V. DWELSHAUVERS-DERY. Correspondant de l'Institut. s. l. n. d. ; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Notice sur les travaux scientifiques de M. LÉON LINDET. Paris, Gauthier-Villars, 1903; 1 fasc. in-4°.

Les hypothèses scientifiques relatives au Saint-Suaire de Turin, leur discussion, par A.-L. DONNADIEU. Lyon, imp. Emmanuel Vitte, 1903; 1 fasc. in-8°.

Statistique sanitaire des villes de France pendant l'année 1901 et Tableaux récapitulatifs des années 1886 à 1901, 16^e année. Melun, imprimerie administrative, 1902; 1 vol. in-8°.

Revue générale de Botanique, dirigée par M. GASTON BONNIER, Membre de l'Institut; t. XV, livraison du 15 février 1903, n° 170. Paris, Paul Dupont; 1 fasc. in-8°.

Bulletin des séances de la Société nationale d'Agriculture de France, compte rendu mensuel, t. LXIII, année 1903, n° 1. Paris, Philippe Renouard; 1 fasc. in-8°.

Mémoires et Comptes rendus des travaux de la Société des Ingénieurs civils de France; 6^e série, 56^e année, n° 1. Bulletin de janvier 1903. Paris; 1 fasc. in-8°.

Quelques expériences sur l'action du bromure de radium, par TH. INDRIKSON. (En langue russe, avec résumé en français.) Saint-Petersbourg; 1 fasc. in-8°.

The Atlantic Palolo, by ALFRED GOLDSBOURG MAYER, with one plate. (*The Museum of the Brooklyn Institute of Arts and Sciences: Science, Bull.*, vol. I, n° 3.) New-York, 1902; 1 fasc. in-8°.

Estudos sobre o desenvolvimento da armação dos Veados Galheiros do Brazil (*Cervus paludosus*, *C. campestris*, *C. Wiegmanni*), pelo prof. Dr EMILIO-A. GOELDI, com 4 estampas feitas no mesmo Museu. (*Memorias do Museu Gældi*, t. III.) Rio-Janeiro, 1902; 1 fasc. in-4°.

Beckham's athermatics; art. I: *Conception in athermatics*, by EDWARD BECKHAM. Philadelphie, 1903; 1 fasc. in-12.

Year-Book of the Royal Society, 1903. Londres, Harrison et fils, 1903; 1 vol. in-8°.

Publications of the Washburn Observatory of the University of Wisconsin; Vol. XI. *Meridian Observations for stellar parallax*, first series, 1893-1896, by ALBERT-S. FLINT. Madison, Wis., 1902; 1 vol. in-4°.

Report of the chief of the Weather Bureau, 1901-1902. Washington, 1902; 1 vol. in-4°.

Census of India 1901: Madras, parts I-III; *Baroda*, parts I-III; *Burma*, parts I-II; *Baluchistan*, part III; *Coorg*, report and tables; printed by the Superintendent, Government Press, 1902; 10 vol. in-4.

Travaux de la Section géologique du Cabinet de Sa Majesté, Ministère de la Maison de l'Empereur; Vol. V. Saint-Petersbourg, 1902; 1 vol. in-8°.

Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie, classe des Sciences mathématiques et naturelles; n° 1, janvier 1903. Cracovie; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 27^e année, 1902-1903, 1^{er} fascicule. Louvain; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de l'Académie royale de Médecine de Belgique; 4^e série, t. XVII, n° 1. Bruxelles, 1903; 1 fasc. in-8°.

Boletín de la Sociedad española de Historia natural; t. III, n° 1, enero de 1903. Madrid; 1 fasc. in-8°.

Bollettino tecnico della coltivazione dei tabacchi, pub. per cura del R. Istituto sperimentale di Scafati (Salerno); anno II, n° 1, gennaio-febbraio 1903; 1 fasc. in-8°.

The Plant World, a monthly journal of popular Botany; Vol. V, n° 10, october 1902. Washington; 1 fasc. in-8°.

Journal of the Royal microscopical Society, containing its transaction and proceedings and summary of current researches relating Zoology and Botany, microscopy, etc., 1903, part I. Londres; 1 fasc. in-8°.

Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani, raccolte e pubblicate per cura dei prof. P. TACCHINI ed A. RICCO; Vol. XXXII, d. 1, 1903. Catane; 1 fasc. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 MARS 1903.

Cours de Physique mathématique. *Figures d'équilibre d'une masse fluide*, Leçons professées à la Sorbonne en 1900 par H. POINCARÉ, Membre de l'Institut, rédigées par L. DREYFUS. Paris, C. Naud, 1903; 1 vol. in-8°. (Hommage de M. Poincaré.)

Abrégé de Géologie; par A. DE LAPPARENT, Membre de l'Institut; 5^e édition, considérablement augmentée, avec esquisses des anciennes mers, 158 figures dans le texte et une Carte géologique de la France en chromolithographie. Paris, Masson et C^{ie}, 1903; 1 vol. in-12. (Hommage de M. de Lapparent.)

Étude des phénomènes volcaniques : Tremblement de terre, éruptions volcaniques, le cataclysme de la Martinique, 1902, par FRANÇOIS MIRON. Paris, Ch. Béranger, 1903; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Fouqué.)

Hygiène expérimentale : L'oxyde de carbone, par N. GRÉHANT. Paris, Gauthier-Villars, Masson et C^{ie}, s. d.; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Bouchard. Hommage de l'auteur.)

La tuberculose dans l'armée, par le D^r A. KELSCH, avec tracés et cartes. Paris, Octave Doin, 1903; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Labbé.)

L'hypnotisme et la suggestion, par P. GRASSET. Paris, Octave Doin, 1903; 1 vol. in-12. (Présenté par M. Bouchard, Hommage de l'auteur.)

Le navire pour passagers : essai sur un type nouveau de navires sans tangage et sans roulis, évitant ainsi le mal de mer aux passagers, inchavirables et insubmersibles après abordage, par C. TURC. Paris, E. Bernard et C^{ie}, 1903; 1 fasc. in-4. (Présenté par M. Guyou.)

La Science au vingtième siècle, nouvelle revue illustrée des sciences et de leurs applications. Directeur : G. MANEUVRIER; Comité de patronage : E.-H. AMAGAT, APPELL, D^r D'ARSONVAL, GASTON BONNIER, H. DESLANDRES, D^r LANNELONGUE, G. LIPPMANN, H. MOISSAN, EDM. PERRIER, D^r E. ROUX, Membres de l'Institut. Revue mensuelle, 1^{re} année, n° 1, 15 mars 1903. Paris, Ch. Delagrave; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Lannelongue.)

Bulletin de l'Institut Pasteur, revues et analyses des travaux de Bactériologie, Médecine, Biologie générale, Physiologie, Chimie biologique dans leurs rapports avec la Microbiologie; publication bimensuelle rédigée par le personnel de l'Institut Pasteur. 1^{re} année, t. I, nos 1 et 2, janvier-février 1903. Paris, Masson et C^{ie}; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Duclaux.)

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I^{er}, Prince souverain de Monaco, publiés sous sa direction avec le concours de M. JULES RICHARD. Fascicule XXII : *Échantillons d'eaux et de fonds provenant des campagnes de la Princesse Alice* (1901), par J. THOULET; avec 3 planches. Imprimerie de Monaco, 1902; 1 fasc. in-4°.

La quatrième campagne scientifique de la Princesse-Alice II, par S. A. S. ALBERT I^{er}, Prince de Monaco. (Extr. des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 211. Séance du 26 janvier 1903.) Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-4°.

(A suivre.)